

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 513 822**

(51) Int. Cl.:

C07C 215/82	(2006.01)	C08K 5/18	(2006.01)
C08K 5/13	(2006.01)	C07D 333/18	(2006.01)
C08K 5/3415	(2006.01)		
C08K 5/47	(2006.01)		
C07C 39/16	(2006.01)		
C07D 333/16	(2006.01)		
C07C 213/08	(2006.01)		
C07D 307/42	(2006.01)		
C10M 149/14	(2006.01)		
C10M 159/12	(2006.01)		

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2007 E 07854116 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2079677**

(54) Título: **Composiciones antioxidantes amino-fenólicas macromoleculares, tecnología de fabricación de las mismas, y sus usos**

(30) Prioridad:

17.10.2006 US 829838 P

(73) Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 FLORIDA STREET
BATON ROUGE, LA 70801-1765, US**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2014

(72) Inventor/es:

**SABABI, MAHMOOD;
GATTO, VINCENT J. y
ELNAGAR, HASSAN Y.**

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 513 822 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones antioxidantes amino-fenólicas macromoleculares, tecnología de fabricación de las mismas, y sus usos.

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a novedosas composiciones amino-fenólicas macromoleculares que tienen características de inhibición de la oxidación que se presentan cuando se adicionan a los materiales orgánicos normalmente susceptibles a la degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, tales como productos de petróleo, polímeros sintéticos y sustancias elastoméricas.

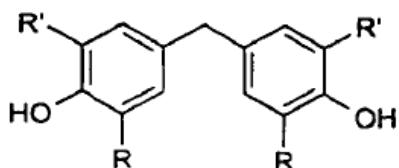
Antecedentes de la invención

- 10 Es bien conocido que una amplia variedad de materiales orgánicos son susceptibles a la degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, especialmente en el momento de temperaturas elevadas. Tales materiales orgánicos incluyen, por ejemplo, gasolinas, gasóleos, combustibles quemadores, combustibles para reactores y turbinas de gas, fluidos de transmisión automática, aceites para engranajes, aceites lubricantes para motores; polímeros termoplásticos, caucho natural y sintético, y similares. Con los años, se han dedicado considerables esfuerzos al 15 descubrimiento y desarrollo de compuestos capaces de reducir al mínimo la degradación de uno o más de dichos materiales. Como las condiciones de uso y la exposición de estos materiales a diferentes ambientes que contienen oxígeno cambian a lo largo de los años, se mantiene el deseo de nuevos inhibidores de oxidación macromoleculares eficaces (también conocidos como, antioxidantes). También, los beneficios de la técnica en gran medida si se provee una tecnología de proceso nueva y muy eficaz para producir inhibidores de oxidación macromoleculares eficaces conocidos.
- 20

La Patente de los Estados Unidos No. 3,673,091 revela la formación de inhibidores de oxidación por medio de la reacción entre el alcohol 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilo y aril aminas, carbazol, fenazinas, o acridinas. Desafortunadamente, el producto de reacción resultante es una mezcla compleja que contiene grandes cantidades de material inicial amina sin reaccionar y en donde los productos deseados se forman con bajos rendimientos.

- 25 Resumen de la invención

En algunas modalidades, la presente invención se refiere a productos antioxidantes macromoleculares que tienen propiedades que mejoran su utilidad como inhibidores de oxidación, especialmente para los productos derivados del petróleo de los tipos mencionados anteriormente. La presente invención proporciona un producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática que comprende una o más aminas aromáticas alquiladas y una o más aminas aromáticas alquiladas que tienen uno o más puentes de metileno, dichas aminas aromáticas alquiladas comprenden uno o más i) menos de 5% en peso de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo; ii) aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo; iii) aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo; iv) aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo; v) aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo; vi) aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo; y vii) uno o más aminas aromáticas con puentes de metileno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo, en donde los productos macromoleculares de fenol-amina aromática son líquidos a temperatura ambiente o sólidos que se funden a menos de 100 °C y son capaces de ser disueltos en solventes hidrocarburo líquidos, y en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática contiene uno o más compuestos fenólicos en el rango de 1 a 10 % en peso representados por la siguiente fórmula general:



en donde cada R y R' son independientemente H o un hidrocarbilo.

Los productos antioxidantes macromoleculares preferidos de la presente invención son compuestos que son líquidos a temperatura ambiente (23 °C) o sólidos que se funden a menos de 100 °C, preferiblemente a 60 °C, y que son capaces de disolverse en solventes orgánicos comunes y especialmente en solventes hidrocarburo líquidos. Además, en muchos casos, estos productos tienen una mayor solubilidad en lubricantes tales como, por ejemplo, un

aceite base que consiste de 50% en volumen de alto índice de viscosidad 100 Neutral y 50% en volumen de alto índice de viscosidad 250 Neutral, tal como se hace referencia en U.S. Pat. No. 3,673,091.

Incluso otro aspecto de esta invención es la provisión de nuevas formulaciones antioxidantes especialmente adaptadas para utilizar en aceites lubricantes, y especialmente en los aceites lubricantes para motores de combustión interna. Estas y otras formulaciones antioxidantes también se describen en detalle más adelante.

5

Los anteriores y otros aspectos, características y modalidades de esta invención serán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

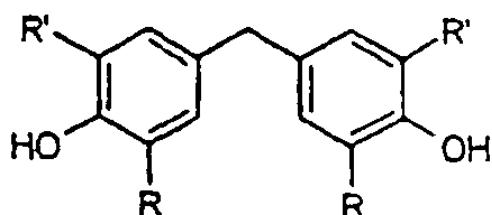
Descripción detallada de la invención

Productos de la invención

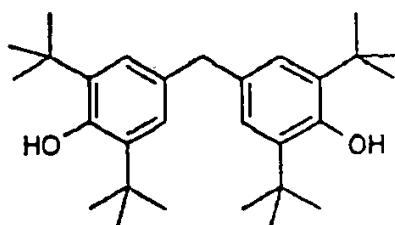
- 10 Como se señaló anteriormente, los productos de reacción macromoleculares de la presente invención son útiles como antioxidantes; por lo tanto, estos productos de reacción macromoleculares fenol-amina aromática denominadas algunas veces en este documento como aminas alquiladas aromáticas, productos antioxidantes, composiciones antioxidantes macromoleculares, o inhibidores de oxidación macromoleculares, por simplicidad. Como se indicó anteriormente, los productos antioxidantes preferidos de la presente invención son compuestos que son líquidos a temperatura ambiente (23 °C) o sólidos que se funden a menos de 100 °C, preferiblemente 60 °C, y que son capaces de disolverse en solventes orgánicos comunes y especialmente en solventes hidrocarburo líquidos. Además, en muchos casos, estos productos tienen una mayor solubilidad en lubricantes tales como, por ejemplo, un aceite base que consiste en 50% en volumen de alto índice de viscosidad 100 Neutral y 50% en volumen de alto índice de viscosidad 250 Neutral, tal como se hace referencia en U.S. Pat. No. 3,673,091.
- 15 20 Los productos antioxidantes de la presente invención comprenden por lo general una o más aminas aromáticas alquiladas, y una o más aminas aromáticas alquiladas que tienen uno o más puente(s) de metileno. Las aminas aromáticas alquiladas comprenden por lo general uno o más i) aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, algunas veces se denominan en este documento como aminas aromáticas mono-alquiladas; ii) aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, algunas veces se denominan en este documento como aminas aromáticas di-alquiladas; iii) aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, algunas veces se denominan en este documento como aminas aromáticas tri-alquiladas; iv) aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, algunas veces se denominan en este documento como aminas aromáticas tetra-alquiladas; v) aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, algunas veces se denominan en este documento como aminas aromáticas penta-alquiladas; vi) aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, algunas veces se denominan en este documento como aminas aromáticas hexa-alquiladas; y vii) una o más aminas aromáticas con puentes de metileno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo. Se prefiere que los productos de reacción de la presente invención contengan menos de aproximadamente 5 % en peso de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción. En otras modalidades, los productos de reacción de la presente invención contienen 10% en peso o menos de aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo. En aún otras modalidades los productos antioxidantes de la presente invención contienen 5% en peso o menos de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo y aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, sobre la misma base. En algunas modalidades, los productos antioxidantes de la presente invención comprenden más del 40% en peso, en algunas modalidades más que aproximadamente 45% en peso, en otras modalidades, más de aproximadamente 50% en peso, de aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, o aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, todo basándose en el peso total del producto antioxidante. En las modalidades anteriores, los productos antioxidantes de la presente invención contienen en el rango de 1 a 20% en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 15% en peso, y más preferiblemente en el rango de 1 a 10% en peso de una o más aminas aromáticas con puentes metileno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, todos basados en el peso total del producto antioxidante.
- 25 30 35 40 45 50 55 En algunas modalidades, los productos antioxidantes de la presente invención se pueden describir como que comprenden: i) menos de 5% en peso; preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 0.5% en peso, de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, todo basándose en el peso total del producto antioxidante; ii) menos de 10% en peso; preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso de aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, todo basándose en el peso total del producto antioxidante; iii) en el rango de 1 % en peso a 35 % en peso, preferiblemente en el rango de 5% en peso a 25 % en peso, más preferiblemente en el rango de 5% en peso a 20% en peso de aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, sobre la misma base; iv) en el rango de 10% en peso a 65 % en peso, preferiblemente en el rango de 15% en peso a 60% en peso, más preferiblemente en el rango de 20% en peso a 55% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cuatro

grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxibencilo, sobre la misma base; v) en el rango de 5% en peso a 60% en peso, preferiblemente en el rango de 8% en peso a 50% en peso, más preferiblemente en el rango de 10% en peso a 40% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxibencilo, sobre la misma base; vi) en el rango de 1% en peso a 50 % en peso, preferiblemente en el rango de 5% en peso a 35% en peso, más preferiblemente en el rango de 5% en peso a 20% en peso de aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxibencilo, sobre la misma base; y vii) en el rango de aproximadamente 1 a 20% en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 15% en peso, más preferiblemente en el rango de 1% en peso a 10% en peso de una o más aminas aromáticas con puentes metíleno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxibencilo.

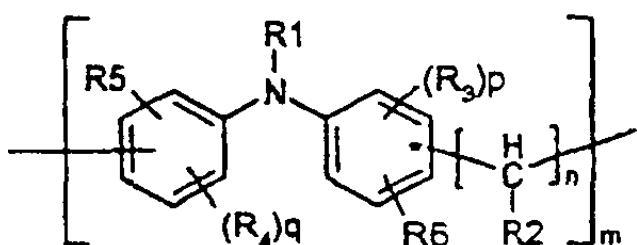
10 Los productos antioxidantes de la presente invención también contienen uno o más compuestos fenólicos en el rango de 1 a 10% en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 5% en peso, representados por la siguiente fórmula general:



15 en donde cada R y R' son independientemente H o un hidrocarbilo. En modalidades preferidas, R y R' son H o una cadena lineal o ramificada, preferiblemente un grupo alquilo de cadena ramificada. En una modalidad particularmente preferida R y R' son tert-butilo y el compuesto es 4,4'-metilenobis (2,6-di-tert-butilfenol):



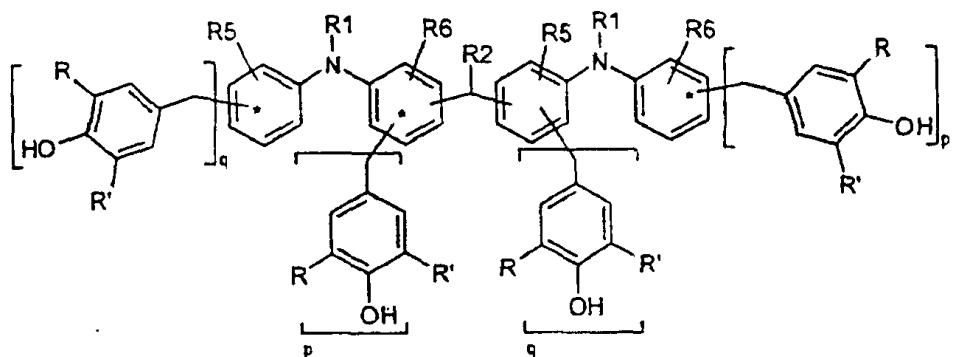
En algunas modalidades, las composiciones antioxidantes macromoleculares de la presente invención comprenden uno o más compuestos que pueden ser representados por la siguiente fórmula general, Fórmula I:



20 en la que R₁ es H o hidrocarbilo, R₂ es H o hidrocarbilo, R₃ y R₄ son 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo, R₅ y R₆ son H o hidrocarbilo, n es un número entero en el rango de 0 a 1, p y q son números enteros y p+q está en el rango de 1 a 10, y m es 1 cuando n = 0 y m es un número entero en el rango de 2 a 10 cuando n = 1. Cabe señalar que en algunas modalidades, las composiciones antioxidantes macromoleculares de la presente invención contienen más de una molécula representada por la fórmula general descrita anteriormente. En estas modalidades, cada uno de uno o más compuestos puede tener el mismo o diferentes constituyentes para R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, y R₆ y cada uno de uno o más compuestos pueden tener los mismos o diferentes valores de p, q, m, y n.

En algunas modalidades, las composiciones antioxidantes macromoleculares de la presente invención contienen uno o más, preferiblemente dos o más, compuestos representados por la siguiente fórmula general:

Fórmula II:

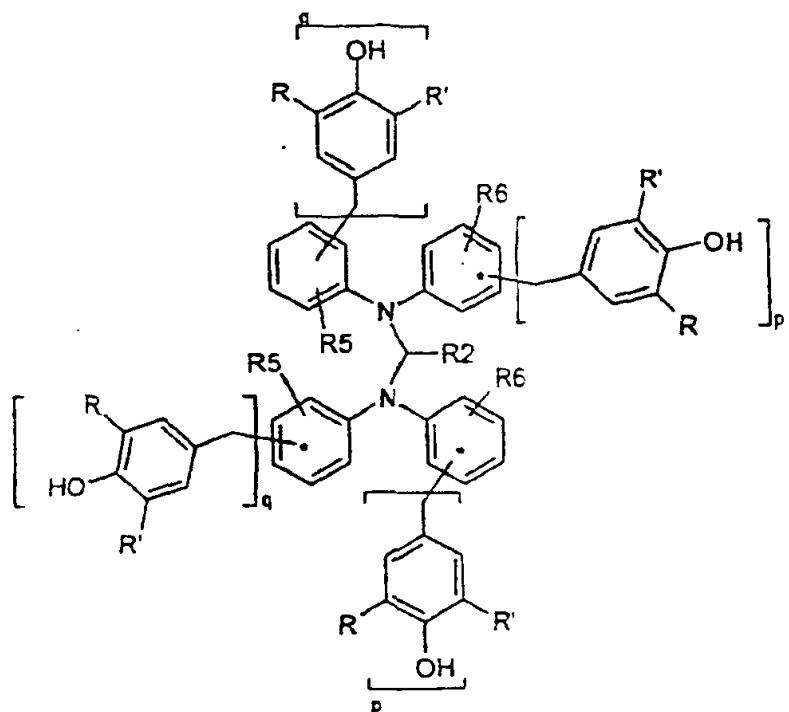


en donde R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 de la Fórmula II son independientemente H o hidrocarbilo, R y R' son independientemente hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene en el rango de 1 a 8 carbonos, preferiblemente en el rango de 1 a 4 átomos de carbono, y p y q son independientemente números enteros en el rango de 1 a 10, en donde $p+q$ es 10. Cabe señalar que si las composiciones antioxidantes macromoleculares de la presente invención contienen más de un compuesto de Fórmula II, cada uno de los compuestos puede tener los mismos o diferentes constituyentes para R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 , R y R' , y cada uno de uno o más compuestos puede tener los mismos o diferentes valores de p y q ;

5

10

Fórmula III:

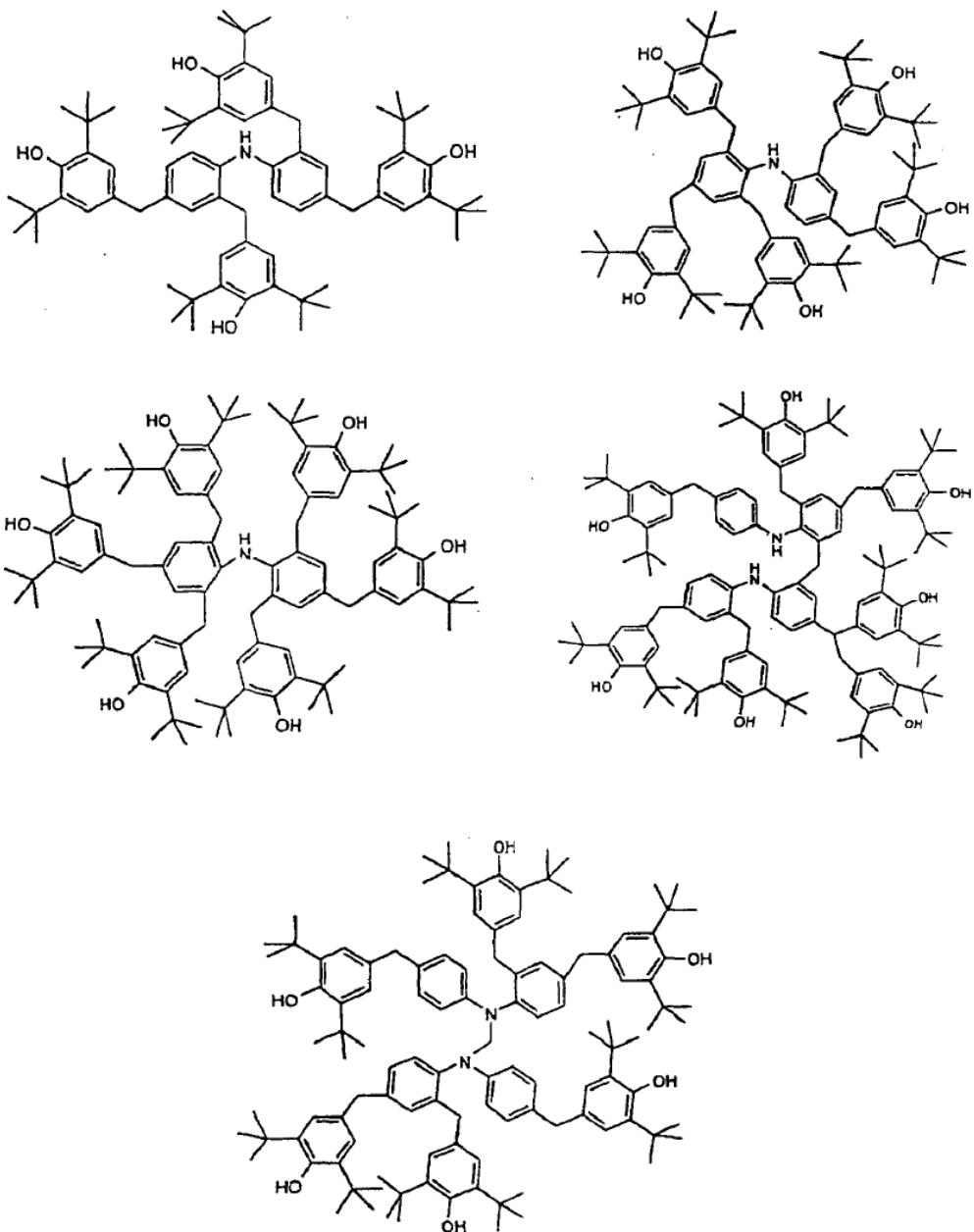


en la que R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R , R' , son los mismos como se describe anteriormente, y p y q son números enteros y $p+q$ está en el rango de 1 a 12. Cabe señalar que si las composiciones antioxidantes macromoleculares de la presente invención contienen más de un compuesto de Fórmula III, cada uno de los compuestos pueden tener el mismo o diferentes constituyentes para R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 , R y R' , y cada uno de uno o más compuestos puede tener los mismos o diferentes valores de p y q .

15

También es obvio para los expertos en la técnica que el patrón de sustitución mostrado en las Fórmulas I, II, y III es sólo para representación visual y las sustituciones de alquilo y fenólicas pueden tener lugar en todos los sitios activos disponibles en la molécula de amina.

Algunos ejemplos no limitantes de compuestos específicos representados por las fórmulas descritas anteriormente son:



- 5 Los productos antioxidantes de esta invención, tales como los descritos anteriormente, tienen preferiblemente puntos de ebullición a presión atmosférica de al menos 175 °C. El número o el número medio de grupos 2,6-dihidrocárbol-4-hidroxibencílo en los productos de esta invención pueden variar dependiendo del número de átomos de hidrógeno sustituibles en el anillo aromático rico en electrones. Por ejemplo, en el caso de la difenilamina sustituida sólo en un anillo por un solo grupo alquilo de cadena ramificada que contiene en el rango de 3 a 24 átomos de carbono, el número de posiciones no sustituidas es de nueve, mientras que el número de posiciones activas en la mayoría de los casos es en realidad cinco, y por lo tanto el número de grupos 2,6-dihidrocárbol-4-hidroxibencílo en los anillos de difenilamina de un producto de esta invención será por lo general no mayor de cinco.
- 10

15 En algunas modalidades, los productos antioxidantes macromoleculares de la presente invención pueden ser, y preferiblemente se caracterizan por tener uno o más, preferiblemente dos o más, más preferiblemente todas las siguientes propiedades:

1. sustancialmente libre de material inicial de amina aromática sin reaccionar

2. sustancialmente libre del material inicial fenólico
3. sustancialmente libre de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo
4. tienen niveles muy bajos de aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, por muy bajo se entiende dentro de los rangos descritos anteriormente
5. 5. son ricos en aminas aromáticas poli-sustituidas, por rico se entiende dentro de los rangos descritos anteriormente
6. contienen macromoléculas fenólicas amina con puentes metíleno, alquiladas.

En modalidades preferidas, si los productos de reacción de la presente invención se describen como que tiene uno de 1-6, es 6.

10 Las composiciones antioxidantes macromoleculares de la presente invención también se pueden describir como líquidos o sólidos amorfos de fusión baja con alta solubilidad en aceites para motor, como se describe anteriormente.

Uso de Productos de Reacción de la Presente Invención

15 Los productos de reacción de la presente invención pueden estar disponibles para utilizar o venta como composiciones "puras" para utilizar como un antioxidante en cualquier material de sustrato orgánico, normalmente susceptible al deterioro oxidativo en presencia de aire u oxígeno. En este uso, una cantidad antioxidante de un nuevo producto de esta invención se puede mezclar con el sustrato tal como, por ejemplo, un aceite lubricante; un combustible líquido; un polímero termoplástico, resina u oligómero; o un caucho o elastómero natural o sintético.

20 Las composiciones de aditivos de esta invención constituyen otra forma de proteger dicho material orgánico contra el deterioro oxidativo prematuro en presencia de aire u oxígeno. Por lo tanto, cuando se adapta para utilizar como aditivo en aceites, uno o más productos de reacción de esta invención pueden ser parcialmente diluidos o disueltos en un aceite base o aceite de proceso, o se pueden mezclar con otros componentes que se utilizan comúnmente en una amplia variedad de lubricantes. Ejemplos de aceites base que pueden ser utilizados incluyen aceites minerales del Grupo I, II, III, poli-alfa-olefinas, ésteres sintéticos, aceites derivados de la transformación de gas a líquido y aceites de origen biológico. Ejemplos de otros aditivos que pueden utilizarse para producir nuevas y útiles mezclas de aditivos de lubricantes con los productos de reacción de la invención incluyen, pero no se limitan a, dispersantes,

25 detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, inhibidores de corrosión, inhibidores de herrumbre, modificadores de fricción, depresores del punto de congelación, modificadores del índice de viscosidad, emulsionantes, desemulsionantes, agentes para dilatar los sellos, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, secuestrantes de ácidos, desactivadores de metales, y otros antioxidantes o estabilizantes. Las combinaciones de uno o más de estos componentes pueden ser utilizadas para producir mezclas de aditivos con uno o más de los

30 productos de reacción de esta invención. Además, las composiciones de aditivos para utilizar en aceites para motor de combustión interna, lubricantes marinos y de ferrocarril, aceites para motores de gas natural, aceites para turbinas de gas, aceites para turbinas de vapor, aceites para turbinas de aviación, aceites de herrumbre y oxidación, fluidos hidráulicos, líquidos para compresores, aceites para guías deslizantes, aceites para temple, fluidos de transmisión manual y automática, aceites para engranajes, grasas, etc se pueden formar mediante la mezcla de uno o más de los productos de reacción de esta invención con un diluyente, solvente, o fluido portador y/o uno o más otros aditivos apropiados. Las composiciones de aditivos de esta invención adaptadas para utilizar en aceites pueden contener en el rango de 5% en peso a 95% en peso dependiendo del número y tipo de otros componentes en la mezcla, basándose en el peso total de la composición de aditivo. Los aceites lubricantes terminados de esta invención contendrán una cantidad de antioxidante de un producto de esta invención, cuya cantidad es normalmente al menos 0.1% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso, y más preferiblemente al menos 3% en peso, basándose en el peso total del aceite lubricante terminado. Dependiendo del tipo de servicio al que se destina el aceite de viscosidad lubricante, la cantidad del producto de esta invención mezclado en el mismo, ya sea como un aditivo único o como una composición de aditivo que contiene uno o más de otros componentes por lo general será no más de 15 % en peso, sobre la misma base.

35 45 El aceite lubricante utilizado en estas modalidades de la presente invención puede ser mineral, sintético, o una mezcla de aceites lubricantes minerales y/o sintéticos. Estos aceites son aceites lubricantes cárter o industriales típicos para las turbinas de gas o vapor, fluidos hidráulicos o de transmisión, motores de combustión interna de encendido por compresión y encendido por chispa, por ejemplo, los motores de gas natural, motores de automóviles y camiones, motores diésel marinos y de ferrocarril. Los aceites lubricantes minerales pueden ser refinados a partir de crudos base aromáticos, asfálticos, nafténicos, parafínicos o mezclas. Los aceites lubricantes pueden ser aceites lubricantes destilados o residuales, tales como por ejemplo, stock brillante, o mezclas de los aceites para dar un stock base terminado de propiedades deseadas. Los aceites base sintéticos utilizados pueden ser (i) ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos, poliglicoles y alcoholes, (ii) poli-alfa-olefinas, incluyendo polibutenos, (iii) bencenos

40 50

55 Los aceites lubricantes minerales pueden ser refinados a partir de crudos base aromáticos, asfálticos, nafténicos, parafínicos o mezclas. Los aceites lubricantes pueden ser aceites lubricantes destilados o residuales, tales como por ejemplo, stock brillante, o mezclas de los aceites para dar un stock base terminado de propiedades deseadas. Los aceites base sintéticos utilizados pueden ser (i) ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos, poliglicoles y alcoholes, (ii) poli-alfa-olefinas, incluyendo polibutenos, (iii) bencenos

de alquilo, (iv) ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, o (v) aceites de polisilicona. El aceite base por lo general tiene una viscosidad de 2 a 15 cSt y, preferiblemente 2.5 a 11 cSt a 100 °C.

Las composiciones de aditivos adaptados para utilizar en la formación de composiciones de combustible líquido de esta invención (*por ejemplo*, gasolinas, combustibles diésel, combustibles para reactores, combustibles para motores de turbina de gas, *etc*) se pueden formar mediante la mezcla con los mismos o proporcionando en estos una cantidad antioxidante de uno o más de los productos de reacción de esta invención en forma de una composición de aditivo de esta invención, que comprende al menos un nuevo compuesto de esta invención junto con uno o más de otros aditivos, tales como detergentes, fluidos portadores, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, agentes de lubricidad, inhibidores del punto de congelación, potenciadores de

10 cetano u octano, agentes antidetonantes, agentes anti-formación de hielo, *etc*. Los combustibles sustrato se pueden derivar del petróleo o pueden ser combustibles sintéticos, o pueden ser mezclas de ambos tipos de tales materiales. La cantidad de estas nuevas composiciones en una mezcla de aditivo de esta invención puede variar de 5% en peso a 95% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de aditivos, dependiendo del tipo y número de otros componentes en la mezcla.

15 Las composiciones de combustible líquido de esta invención se forman por lo general mediante la mezcla de una cantidad antioxidante de al menos uno de los productos de reacción de esta invención con el combustible, ya sea como una composición de aditivo solo (i.e., que no contiene ningún otro tipo(s) de aditivo de combustible) o como un concentrado de aditivo que consta de al menos uno de los productos de reacción de esta invención junto con al menos otro tipo de aditivo de combustible. Por lo tanto, los concentrados de aditivos de esta invención pueden

20 contener al menos uno de los productos de reacción de esta invención en el rango de 5 a 95% en peso, siendo el equilibrio a 100% en peso de uno o más otros aditivos y opcionalmente, un diluyente, solvente o fluido portador, todo basándose en el peso total del concentrado de aditivo. Las composiciones de combustible terminadas por lo general contienen una cantidad de antioxidante en el rango de 0.0001 a 0.1% en peso, y preferiblemente al menos uno de los productos de reacción de esta invención en el rango de 0.001 a 0.05% en peso, todo basado en el peso total de

25 la composición de combustible terminada.

Por supuesto, se entenderá que en la mezcla de uno o más de los productos de reacción de esta invención con un aceite o combustible de sustrato líquido, los productos de reacción de esta invención ya no pueden existir en exactamente la misma composición y forma como estaban después de la adición a dicho aceite o combustible sustrato. Por ejemplo, pueden interactuar con uno o más de los otros componentes en el combustible o el aceite y/o

30 pueden formar un complejo con o de otra manera cambiar en virtud de quedar disuelto en el combustible o el aceite de sustrato. Sin embargo, ya que el lubricante o combustible terminado posee propiedades antioxidantes debido a la adición a la misma de uno o más productos de reacción de esta invención, la posibilidad de tales transformaciones, tras la dilución en el sustrato no importa. Lo que importa en conformidad de esta invención es que todo lo que se

35 forma a partir de tal dilución sea eficaz como un antioxidante. En consecuencia, se debe entender que las expresiones tales como "que contiene en el rango de", "en", *etc*, con referencia a al menos uno de los productos de reacción de esta invención, se refieren a al menos uno de los productos de reacción de esta invención tal como existen justo antes de ser combinados o mezclados con cualquier combustible o aceite base líquido y/o con cualquier otro componente.

40 También se entenderá que la cantidad de los productos de reacción de esta invención en un lubricante terminado variará dependiendo del tipo de lubricante, la identidad de uno o más productos de reacción de esta invención que se utilice, y el nivel deseado de rendimiento requerido. Por ejemplo, en un aceite para turbina, los niveles de producto(s) de reacción de esta invención a menudo varían de 0.05 a 1.0% en peso, basándose en el peso total del aceite para turbina terminado. Sin embargo, en un aceite para motor, por lo general los niveles varían de 0.2 a 2%

45 en peso, basándose en el peso total del aceite del motor. En los aceites para motor de fósforo bajo, los niveles pueden variar de 0.3 a 3% en peso, basándose en el peso total del aceite para motor de fósforo bajo. En aceites para motor libres de fósforo, los niveles pueden ser tan altas como 4 o 5% en peso, basándose en el peso total del aceite para motor libre de fósforo. Se entenderá que todos los % en peso se basan en el peso total del aceite terminado que contiene todos los aditivos, *etc*. Cuando se utilizan correctamente los productos de reacción de esta invención sirven como composiciones antioxidantes. Por lo tanto, esta invención también proporciona nuevos

50 métodos mejorados de reducción de la oxidación, reducción de la polimerización y el aumento de la viscosidad, reducción de la formación de ácido y retención de la basicidad del lubricante (TAN y TBN), reducción de la formación de depósitos y de barniz, reducción de la fricción y del desgaste, reducción de la dependencia de ZDDP y fósforo para la oxidación y control de depósitos, ampliación de la vida útil de todo el lubricante mencionado anteriormente, y reducción de los cambios de aceite y mantenimiento de vehículos. En cada uno de tales métodos, se utiliza como

55 lubricante una composición lubricante de esta invención que comprende un aceite de viscosidad lubricante con la que se ha mezclado una cantidad de antioxidante de al menos un nuevo producto de esta invención. Aún otro método de esta invención es un método para mejorar la estabilidad a la oxidación de un aceite lubricante, en donde dicho método comprende la mezcla con una cantidad que mejore estabilidad a la oxidación de un aceite lubricante,

60 de al menos un producto de reacción de esta invención. De esta manera la estabilidad a la oxidación del aceite se mejoró significativamente, en comparación con el mismo aceite carente de un producto de reacción de esta invención.

Un ejemplo de una composición de aceite para motor de esta invención se forma mezclando en forma simultánea los componentes que comprenden:

• Detergente: 0.5 a 5.0% en peso de componente puro o como concentrado. Los concentrados por lo general contienen 25 a 90% en peso de aceite diluyente;

5 • Dispersante 1.0 a 10.0% en peso de componente puro o como concentrado. Los concentrados contienen por lo general 25 a 90% en peso de aceite diluyente;

• Dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP): 0.1 a 1.5% en peso como componente puro (siendo preferidas las cantidades más bajas);

10 • Modificador de la Viscosidad como un componente opcional: 1.0 a 15.0% en peso de componente puro o como concentrado. Los concentrados contienen por lo general de 5 a 50% en peso de aceite diluyente;

• Antioxidante(s) adicional(es) como uno o más componentes adicionales opcionales: 0.01 a 1.0% en peso de componente puro o concentrado. Por lo general, los concentrados contienen 25 a 90% en peso de aceite diluyente;

15 • Los aditivos adicionales como uno o más componentes opcionales utilizados en cantidades suficientes para proporcionar la función prevista del aditivo(s): uno o más modificadores de fricción, aditivos anti-desgaste suplementarios, agentes antiespumantes, agentes para dilatar los sellos, emulsionantes, desemulsionantes, aditivos de presión extrema, inhibidores de corrosión, secuestrantes de ácidos, desactivadores de metales, y/o inhibidores de la herrumbre;

• Al menos un producto de esta invención: 0.1-2.5% en peso; con el resto hasta 100% en peso del compuesto de uno o más aceites base.

20 Se entenderá que todos los % en peso se basan en el peso total del aceite terminado que contiene todos los aditivos, etc.

También se proveen por esta invención nuevas composiciones que constan de al menos un producto de reacción de esta invención en combinación con:

1) al menos un antioxidante fenólico impedido convencional

25 2) al menos un antioxidante de difenilamina alquilada convencional

3) al menos un compuesto organomolibdeno

4) al menos una difenilamina alquilada y al menos un compuesto organomolibdeno

5) al menos un aditivo de presión extrema o anti-desgaste libre de fósforo

6) al menos un dispersante que contiene molibdeno o que contiene boro

30 7) al menos un compuesto de organoboro

8) al menos un compuesto organoboro y al menos una difenilamina alquilada convencional

9) al menos un antioxidante sulfurado, aditivo EP (presión extrema) o aditivo anti-desgaste

10) al menos una difenilamina alquilada convencional junto con al menos un (i) antioxidante sulfurado, (ii) aditivo EP, (iii) aditivo anti-desgaste, y (iv) compuesto organoboro.

35 11) al menos un aceite base o aceite de proceso.

Se entenderá, que está dentro del alcance de la presente invención, que las composiciones descritas en este párrafo pueden contener uno cualquiera de 1) -11) o combinaciones de dos o más de 1) -11).

Procesos para formar los productos de la invención

Los productos de reacción macromoleculares de la presente invención se pueden formar, por ejemplo, utilizando como reactivos:

(A) un 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifeno impedido estéricamente, preferiblemente un 4-alcoximetil-2,6-dialquilfenol impedido estéricamente y más preferiblemente, un 4-alcoximetil-2,6-di-tert-butilfenol en donde el grupo alcoximetilo es etoximetilo o metoximetilo, y aún más preferiblemente, 4-metoximetil-2,6-di-tert-butilfenol; o un 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifeno impedido estéricamente, preferiblemente un 4-hidroximetil-2,6-dialquilfenol impedido estéricamente, y más preferiblemente un 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilfenol y

(B) al menos una amina aromática que tiene en el rango de 1 a 4 anillos aromáticos en la molécula que son anillos en forma de anillos fusionados o anillos unidos por separado, o ambos, y que tiene al menos un grupo amino primario (-NH₂), grupo amino secundario (NHR donde R es un grupo hidrocarbilo que contiene hasta 18 átomos de carbono), o un grupo amino terciario (NR₂, donde cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo que contiene hasta 18 átomos de carbono), y preferiblemente al menos uno de tal grupo amino primario o secundario; o

en donde (B) (a) tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituible en un anillo del mismo, (b) está sustituido con uno o más grupos alquilo de cadena ramificada que tienen cada uno en el rango de 3 a 24 átomos de carbono y preferiblemente, en el rango de 4 a 12 átomos de carbono, y (c) opcionalmente, tiene una o más cadenas laterales alquilo adicionales que tiene cada una en el rango de 1 a 3 átomos de carbono.

En tales procesos, el reactivo (A) se combina con el reactivo (B) en presencia de (C) un catalizador de alquilación, y opcionalmente (D) un solvente orgánico, formando de esta manera un producto de reacción que es apropiado, entre otras cosas, como un antioxidante.

20 Componente (A)

El 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifeno impedido estéricamente o 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifeno, utilizado como reactivo en los procesos de esta invención puede ser cualquiera de un grupo relativamente grande de compuestos. Los grupos hidrocarbilo en las posiciones orto con respecto al átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo puede ser cualquier grupo hidrocarburo monovalente con la condición de que la sustitución resultante en las posiciones 2 y 6 proporciona el efecto estérico al grupo hidroxilo. Por lo general, se requiere un total de al menos 4 o 5 átomos de carbono en las posiciones orto para lograr el efecto estérico. Entre los grupos hidrocarbilo apropiados que pueden estar en las posiciones orto son alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquilalquilo, arilo, y aralquilo en los que las fracciones cíclicas, ya sean saturadas o insaturadas, pueden a su vez estar sustituidas con alquilo. Los grupos alquilo y alquenilo pueden ser lineales o ramificados. Los grupos hidrocarbilo individuales en las posiciones orto pueden contener cada uno en el rango de 1 a 12 átomos de carbono con el número total de átomos de carbono en las posiciones orto en el rango de 4 a 18 átomos de carbono y preferiblemente en el rango de 8 a 16 átomos de carbono. Se prefieren los 4-alcoximetilfenoles o 4-hidroximetilfenoles en donde al menos una de las posiciones orto está sustituida con un grupo alquilo terciario. El grupo alcoxi puede ser lineal o ramificado y puede contener hasta 18 átomos de carbono y preferiblemente hasta 6 átomos de carbono. Se prefieren los fenoles impedidos 4-alcoximetilo en los que el grupo alcoxi es etoxi, y más preferiblemente donde el grupo alcoxi es metoxi. La ramificación de los grupos alquilo o alquenilo pueden ocurrir en cualquier parte en el grupo alquilo o alquenilo, incluyendo en el átomo de carbono alfa de un grupo alquilo secundario tal como isopropilo o sec-butilo, o en posiciones más remotas, como en la posición beta en el 2-ethylhexilo. También, puede haber cualquier número de ramificaciones en el grupo alquilo o alquenilo, tales como, por ejemplo, las cuatro ramificaciones en un grupo 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

40 Los ejemplos no limitantes de 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifenoles impedidos estéricamente apropiados incluyen, 4-etoximetil-2,6-diisopropilfenol, 4-metoximetil-2-tert-butil-6-metilfenol, 4-butoximetil-2,6-di-tert-butilfenol, 4-hexadeciloximetil-2-tert-butil-6-metilfenol, 4-decilogoximetil-2-tert-butil-1-6-isopropilfenol, 4-hexilogoximetil-2-ciclohexil-6-etilfenol, 4-metoximetil-2-tert-butil-6-fenilfenol, 4-propoximetil-2-bencil-6-isopropilfenol, 4-etoximetil-2,6-di-tert-butilfenol, 4-metoximetil-2,6-di-tert-butilfenol, 4-(2-ethylhexilogoximetil)-2,6-di-tert-butilfenol, y compuestos fenólicos impedidos análogos. Un sub-grupo preferido de 4-alcoximetil-2,6-dialquilfenoles impedidos estéricamente son aquellos en los que uno de los grupos alquilo orto es tert-butilo y el otro es metilo o, más preferiblemente, tert-butilo y en el cual el grupo alcoximetilo tiene un total de 9 átomos de carbono. Se prefiere particularmente el 4-metoximetil-2-tert-butil-6-metilfenol. Más especialmente preferido es el 4-metoximetil-2,6-di-tert-butilfenol.

50 Los ejemplos no limitantes de 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifenoles impedidos estéricamente apropiados incluyen, 4-hidroximetil-2,6-diisopropilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2-ciclohexil-6-etilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-fenilfenol, 4-hidroximetil-2-bencil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilfenol, y compuestos fenólicos impedidos análogos. Un sub-grupo preferido de 4-hidroximetil-2,6-dialquilfenoles impedidos estéricamente son aquellos en los que uno de los grupos alquilo orto es el tert-butilo y el otro es metilo o, más preferiblemente, tert-butilo. Se prefiere particularmente el 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-metilfenol. En una modalidad ejemplar, (A) es el 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilfenol.

Componente (B)

En la práctica de la presente invención, una amplia gama de aminas aromáticas se contempla para utilizar en la presente invención. Los grupos arilo pueden tener uno, dos o más anillos, *por ejemplo*, pueden ser fenilo, naftilo, etc., y pueden ser sustituidos o no sustituidos. Cada grupo arilo puede tener en el rango de 6 a 36 átomos de carbono o más, dependiendo de la naturaleza y el grado de sustitución aunque generalmente tendrán de 6 a 18 átomos de carbono. Una sustitución de este tipo se ilustra con las difenilaminas sustituidas en donde al menos uno de los anillos está sustituido con un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene en el rango de 3 a 24 y preferiblemente en el rango de 4 a 12 átomos de carbono ilustran.

Los ejemplos no limitantes de aminas aromáticas apropiadas incluyen difenilamina, una o una mezcla de difenilaminas noniladas preparadas a partir de, por ejemplo, trímero de propileno y difenilamina, una o una mezcla de difenilaminas octiladas preparadas a partir de diisobutileno y difenilamina, una o una mezcla de difenilaminas butiladas preparadas a partir de isobutileno y difenilamina, una o una mezcla de difenilaminas estirenadas preparadas a partir de estireno y difenilamina, fenil- α -naftilamina, una o una mezcla de fenil- α -naftilaminas noniladas preparadas a partir de trímero de propileno y fenil- α -naftilamina, una o una mezcla de fenil- α -naftilaminas octiladas preparadas a partir de diisobutileno y fenil- α -naftilamina, una o una mezcla de fenil- α -naftilaminas butiladas preparadas a partir de isobutileno y fenil- α -naftilamina, una o una mezcla de fenil- α -naftilaminas estirenadas preparadas a partir de estireno y fenil- α -naftilamina, orto-fenilendiamina, para-fenilendiamina, N, N-di-sec-butil-p-fenilendiamina, anilina, N-metilanilina, N, N-dimetilanilina, toluidina, N-metil-o-toluidina, N-metil-p-toluidina, N, N-dimetil-o-toluidina, N, N-dimetil-p-toluidina, 2,6-dietilanilina, 2-etyl-6-metil-anilina, 2,6-diisopropilanilina, o-tert-butilanilina, trifenilamina, 2-4'-diaminobifenilo, 4,4'-diaminobifenilo, 1-naftilamina, 2-naftilamina, N-metil-1-naftilamina, N, N-dimetil-1-naftilamina, 2-aminobifenilo, 3-aminobifenilo, 4-amino-4'-metilfenilo y las monoaminas o poliaminas similares sustituidas o no sustituidas en el alquilo, y mezclas de cualesquiera dos o más de las anteriores. En algunas modalidades, (B) es difenilamina, y en otras modalidades, (B) es una o más difenilaminas alquiladas.

Componente (C)

En la práctica de la presente invención, se utiliza un catalizador de alquilación para promover la reacción entre (A) y (B), por lo que en este documento la reacción entre (A) y (B) se refiere a veces como una reacción de alquilación. El catalizador de la reacción de alquilación utilizado en este documento, se puede seleccionar a partir de cualquier catalizador de alquilación conocido para promover la reacción de (A) y (B). En algunas modalidades, (C) es preferiblemente un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico, un ácido aril sulfónico, un ácido alquil sulfónico, o un ácido alquil aril sulfónico. Los ejemplos no limitantes de otros catalizadores de alquilación apropiados incluyen, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, cloruro de aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de trietilaluminio/hidrógeno, cloruro férrico, cloruro de zinc, tricloruro de antimonio, cloruro estánnico, trifluoruro de boro, zeolitas ácidas, arcillas ácidas, y ácidos sulfónicos poliméricos tales como los vendidos bajo el nombre Amberlyst®.

Componente (D)

Los procesos se llevan a cabo en un medio de reacción líquido que puede resultar de uno de los reactivos que es un líquido bajo las condiciones de la reacción de alquilación, o que puede resultar del uso de un solvente orgánico inerte. Los ejemplos no limitantes de solventes orgánicos que pueden utilizarse incluyen, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, uno o más isómeros de hexano, uno o más isómeros de heptano, uno o más isómeros de octano, uno o más decanos, mezclas de uno o más de los solventes de alcano, como los anteriores, ciclohexano, metilciclohexano, dicloruro de metileno, dibromuro de metileno, bromoclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano, cloroformo, clorobenceno, mezclas de uno o más solventes clorados y/o bromados tales como los anteriores, y uno o una mezcla de alcanoles tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol isobutílico, alcohol 2-etylhexílico, alcohol octílico, y otros alcanoles homólogos de fusión baja o líquidos y uno o más éteres como éteres de dialquilo, tetrahidrofurano, dioxano o mezclas de los mismos. En algunas modalidades, el solvente es un solvente hidrocarburo. En modalidades preferidas, se utiliza (D) en la práctica de la presente invención.

Condiciones de proceso

Los procesos utilizados para producir los productos de reacción macromoleculares de la presente invención por lo general se llevan a cabo en una o más temperaturas en el rango de 20 °C a 160 °C o más. En algunas modalidades, los procesos se llevan a cabo en una o más temperaturas por encima de 40 °C, preferiblemente en el rango de 70 °C a 160 °C, o más. Los inventores del presente documento han descubierto que las temperaturas de reacción dentro de estos rangos son más apropiadas para producir los productos de reacción de la presente invención. Además, los inventores del presente documento han descubierto que a temperaturas más altas, i.e., superiores a 40 °C, los procesos continúan más rápidamente y por lo tanto la terminación se puede alcanzar en períodos de tiempo más cortos que los contemplados previamente. Por ejemplo, cuando el 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol se utiliza como (A), la reacción tiende a iniciar de forma relativamente rápida a temperatura ambiente, (23 °C) hasta que se ha

consumido un equivalente del 2,6-di -tertbutil-4-metoximetilfenol. A partir de entonces, la reacción tiende a proceder más lentamente y por consiguiente necesita que se aplique energía térmica adicional y/o se emplee más catalizador. Sin embargo, a temperaturas más altas, i.e., mayores de 40 °C, esta reacción procede más rápidamente y por lo tanto la terminación se puede alcanzar en períodos de tiempo más cortos.

- 5 Con los reactivos y/o solventes de ebullición más bajos, la reacción se puede realizar bajo presión, o la reacción se puede realizar en presencia de un condensador de refrigeración. En la mayoría de los casos, la reacción da lugar a la alquilación en un anillo rico en electrones, activado. En algunos casos, la alquilación se puede producir en un átomo de nitrógeno.
- 10 Los inventores del presente documento han descubierto que variando la relación molar relativa de (A) con (B), se pueden producir diversos productos de reacción macromoleculares, según se describe a continuación, que encuentran uso como antioxidantes. En algunas modalidades, (A) y (B) se utilizan en una relación molar de (B) con (A) en el rango de 1: 1 a 1:10, preferiblemente en el rango de 1: 1 a 1: 7; En algunas modalidades, en el rango de 1:3 a 1:10, preferiblemente en el rango de 1: 3 a 1: 7. En modalidades preferidas, la relación molar de (B) con (A) puede ser cualquiera de 1: 1, 1: 2, 1: 2,5, 1: 3, 1: 3,5, 1: 4, 1: 4,5, 1: 5, 1: 5,5, 1: 6, 1: 6,5, o 1: 7.
- 15 Los siguientes ejemplos ilustrarán la presente invención, pero no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

En esta operación, se utilizó como uno de los reactivos una mezcla de nonildifenilamina (NDPA) de cadena ramificada relativamente rica en difenilamina monoalquilada. La composición de esta NDPA como se muestra mediante un análisis de GC (% de área) fue de la siguiente manera: DPA libre, 1.50; DPA orto-monoalquilada, 0.33; DPA para-monoalquilada 21.90; DPA orto-dialquilada, 3.29; DPA para-dialquilada, 65.54, y DPA trialquilada, 7.33, siendo los grupos alquilo grupos nonilo de cadena predominantemente ramificada. El otro reactivo utilizado fue 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol. Por lo tanto, en un matraz de fondo redondo de 500 ml se cargaron 25.1 g de nonildifenilamina de cadena ramificada, 4.0 g de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, 80 g de cloruro de metileno, 108 g de ácido acético, y 1.6 g de catalizador de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se calentó a 60 °C, durante 1 hora y después se diluyó con 100 g de éter y 100 g de agua. Después de la separación de fases, la fase orgánica se lavó con agua (3 x 200 g) y se secó sobre MgSO₄. El solvente se eliminó a presión reducida para obtener 25.3 g de aceite espeso oscuro, constituyendo un producto de esta invención.

30 La eficacia antioxidante de este producto de la invención se demostró mediante el uso de un procedimiento de ensayo estandarizado de oxidación (ASTM D 6186) en el cual un aceite lubricante que contiene una cantidad específica de un aditivo se somete a oxidación en un recipiente resistente a la presión caliente a una temperatura de 160 °C, cargado con oxígeno bajo una presión elevada inicial de 34.47×10^5 Pa manométrica (500 psig). Cuanto más largo el tiempo de inducción (OIT) antes de que se produzca una caída de presión, más estable es la composición.

35 En dicho ensayo, se utilizó como antioxidante una muestra de la NDPA alquilada formada en el Ejemplo I. Se mezcló con aceite EHC 60 (un aceite base mineral que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 6.1 cSt, un índice de viscosidad de 114, y una volatilidad Noack de 8% en peso; ExxonMobil) y la mezcla resultante se sometió al anterior procedimiento de ensayo de oxidación. Para fines comparativos, también se realizó el ensayo con NDPA sola mezclada con otra porción del mismo aceite base y con 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol solo mezclado con otra porción del mismo aceite base. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla 1.

40

Tabla 1 Eficacia Antioxidante de los Aditivos en un Aceite Lubricante a 160 °C y bajo 34.47×10^5 Pa manométrica (500 psig) de presión de oxígeno

Aditivo	OIT en el 0.5% en peso (minutos)	OIT en el 0.75% en peso (minutos)
NDPA sola	107	124
2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol	80	100
Producto de esta invención (Ej.1)	135	157

(continuación)

Aditivo	OIT en el 0.5% en peso (minutos)	OIT en el 0.75% en peso (minutos)
Diferencia OIT sobre NDPA	28	33
Porcentaje de eficacia con el NDPA	26%	27%

EJEMPLO 2 (no conforme con la invención)

- 5 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con un embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura, y un condensador. Se disolvió difenilamina (0.02 mol, 3.4 g) en diclorometano (20 ml) y se adicionó ácido sulfúrico a temperatura ambiente (10 ml de 80%). Se adicionó a temperatura ambiente, una solución de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (0.12 mol, 30 g) en diclorometano (60 ml) y en pequeñas adiciones (alrededor de 2 ml/minuto)). Se produce una reacción exotérmica durante la adición del primer equivalente de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, pero disminuyó cuando la adición continuó. La mezcla de reacción se llevó a 40-45 °C y la adición de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol se completó en 5 horas. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La fase ácida se separó y la fase orgánica se lavó con agua (2x 30 ml), hidróxido de sodio diluido a un pH de 7-8, agua (1 x 30 ml), y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del solvente a presión de aspirador de agua proporcionó un sólido de color amarillo brillante/naranja. El análisis por RMN y LC-masas mostró 4,4'-metilenobis(2,6-di-tert-butilfenol) (14%), isómero penta-sustituido (5%); isómero hexa-sustituido (30%), y los componentes de mayor peso molecular (51%). El Tiempo de Inhibición de la Oxidación medido por PDSC fue de 99 minutos a 0.25%, 123 minutos a 0.50%, y 136 minutos a 0.75% de carga.

EJEMPLO 3 (no conforme con la invención)

- 20 Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con un embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura, y un condensador. Se disolvió difenilamina (0.1 mol, 16.9 g) en diclorometano (40 ml) y se adicionó a temperatura ambiente ácido sulfúrico (10 ml de 80%). Se adicionó una solución de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (0.3 mol, 75 g) en diclorometano (130 ml) a temperatura ambiente y en pequeños incrementos. Se produjo una reacción exotérmica durante la adición del primer equivalente de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, pero disminuyó cuando la adición continuó. La mezcla de reacción se llevó a 40-45 °C y la adición de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol se completó en 3 horas. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La fase ácida se separó y la fase orgánica se lavó con agua (2 x 30 ml), hidróxido de sodio diluido a un pH de 7-8, y agua (1x 30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del solvente a presión de aspirador de agua proporcionó un sólido de color amarillo brillante/naranja. El análisis por RMN y LC-masas mostró isómero mono-sustituido (6%), isómero di-sustituido (26%), isómero tri-sustituido (29%), isómero tetra-sustituido (28%), isómero penta-sustituido (5 %). El Tiempo de Inhibición de la Oxidación (OIT) medido por PDSC fue de 138 minutos a 0.25%, 170 minutos a 0.50%, y 191 minutos a 0.75% de carga.

EJEMPLO 4

- 35 Un matraz de cuatro bocas se equipó con agitador mecánico, embudo de adición, condensador, entrada de nitrógeno y una sonda de temperatura. Se cargaron difenilamina (38.9 g), tolueno (175 ml), ácido sulfúrico concentrado (3 g, 98 %), y ácido acético (6 g) en el reactor. La mezcla de reacción agitada se calentó a aproximadamente 70 °C y una solución caliente de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (300 g) en tolueno (350 ml) se cargó en un período de dos horas a aproximadamente 70 °C y el co-producto de metanol se destiló por encima. La reacción se completó después de un total de 6 horas en estas condiciones. La mezcla de reacción se lavó con agua (2x 200 ml). Se separó el tolueno por destilación y el residuo oleoso resultante se trató con calor (60-80 °C y 2-10 mm de Hg) durante 1 hora. El producto oleoso resultante solidificó al dejarlo en reposo a temperatura ambiente. El análisis por HPLC mostró cero por ciento monosustituido, cero por ciento de di-sustituido, 1% de tri-sustituido, 14% de tetra-sustituido, 43% de penta-sustituidos, 24% de hexa-sustituido de productos de difenilamina. Además se identificaron 3.4% en peso de 4,4'-metilenobis (2,6-di-tert-butilfenol) y 15% de los productos con puentes metíleno y otros materiales oligoméricos en la muestra.

EJEMPLO 5

Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, excepto que se utilizó una relación molar de difenilamina/2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol de 1: 3. El producto contenía 1% de mono-sustituido, 1% de di-sustituido, 14% de tri-sustituido, 22% de tetra-sustituido, 2% de penta-sustituido, 1% de hexa-sustituido de productos de difenilamina.

5 Además se identificaron en la muestra 4.3% en peso de 4,4'-metilenobis (2,6-di-tert-butilfenol) y 15% de los productos con puentes metíleno y otros materiales oligoméricos.

EJEMPLO 6

Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, excepto que se utilizó una relación molar de difenilamina/2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol de 1:4. El producto contenía 1% de mono-sustituido, 1% de di-sustituido, 14% de tri-sustituido, 34% de tetra-sustituido, 11% de penta-sustituido, 1% de hexa-sustituido de productos de difenilamina.

10 Además se identificaron en la muestra 6.0% en peso de 4,4'-metilenobis (2,6-di-tert-butilfenol) y 26% de los productos con puentes metíleno y otros materiales oligoméricos.

EJEMPLO 7

Se ha ensayado el mismo procedimiento del Ejemplo 5, pero el ácido sulfúrico utilizado fue sustituido con ácido metanosulfónico. El producto contenía 1% de mono-sustituidos, 2% de di-sustituidos, 13% de tri-sustituidos, 40% de tetra-sustituidos, 23% de penta-sustituidos, 3% de hexa-sustituidos de productos de difenilamina. Además se identificaron 4.7% en peso de 4,4'-metilenobis (2,6-di-tertbutilfenol) y 13% de los productos con puentes metíleno y otros materiales oligoméricos en la muestra.

15

EJEMPLO 8

20 El procedimiento del ejemplo 3 se ensayó pero se reemplazó el tolueno con metanol y ácido sulfúrico con catalizador Amberlyst® 35. El producto contenía 0,5% de mono-sustituido, 3% de di-sustituido, 19% de tri-sustituido, 56% de tetra-sustituido, 15% de penta-sustituido, 0,5% hexa-sustituidos de productos de difenilamina. Además se identificaron 1.7% en peso de 4,4 '-metilenobis (2,6-di-tert-butilfenol) y 4% de los productos con puentes metíleno y otros materiales oligoméricos en la muestra.

EJEMPLO 9

25 La difenilamina ("DPA") y 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol ("fenol") fueron utilizados para producir varias composiciones antioxidantes de acuerdo con la presente invención. La relación molar de los componentes y las condiciones utilizadas junto con los contenidos del producto antioxidante así formado están contenidos en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1

Producto	DPA/fenol	Solvente	Temp., °C	Mono-	Di-	Tri-	Tetra-	Penta-	Hexa-	Otros
Antioxidante-1	1 / 3.5	Tolueno	70	0.5	4	26	47	12	0.5	7
Antioxidante-2	1 / 3.5	Tolueno	130	0.1	9	24	31	9	0.1	22
Antioxidante-3	1 / 4.0	Tolueno	70	0.5	0.5	5	39	38	6	10
Antioxidante-4	1 / 4.0	Tolueno	130	0.1	4	14	33	14	4	25
Antioxidante-5	1 / 4.25	Metanol	110	0.5	3	17	46	15	2	12

30 Todos los productos identificados en la Tabla 1 contenían entre 2-3.5% en peso de 4,4 '-metilenobis (2,6-di-tert-butilfenol).

EJEMPLO COMPARATIVO 1

35 El proceso descrito en US Pat. No. 3,673,091 se repitió. El producto se analizó por LC-Masas y contenía 35% de difenilamina sin reaccionar, 43% de producto mono-sustituido, 16% de producto disustituido, y 2% de producto tri-

sustituido con menos de 1% de isómeros superiores sustituidos. Los componentes del producto antioxidante así producido, y sus cantidades, se ilustran en la Tabla 2, a continuación.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

5 El proceso descrito en US Pat. No. 3,673,091 se repitió con una relación molar de difenilamina y alcohol 2,6-di-tert-butil-4-hidroxibencílico de 1:4. El producto aislado contenía 20% de mono-sustituido, 36% de di-sustituido, 21% de tri-sustituido, 3% de tetra-sustituido, menos de 0.5% de penta-sustituido, menos de 0.1% de isómeros hexa-sustituidos y no hay oligómeros con puentes metíleno . Los componentes del producto antioxidante así producido, y sus cantidades, se ilustran en la Tabla 2, a continuación.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

10 Se hicieron reaccionar difenilamina y alcohol 2,6-di-tert-butil-4-hidroxibencílico ("Alcohol"), de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando diferentes relaciones molares, las relaciones molares y tiempos de reacción se indican en la Tabla 2. Los componentes del producto antioxidante así producido, y sus cantidades, se ilustran en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2

Experimento	Solvente	Catalizador	Tiempo RxN	DPA/alcohol	Mono-	Di-	Tri-	Tetra-	Penta-	Hexa-	Otros
US 3,673,091	Ácido acético	Sulfúrico	24 hrs	uno/uno	43	16	2	<1	<1	<1	39*
US 3,673,091	Ácido acético	Sulfúrico	10 hrs	uno/cuatro	20	36	21	3	<0.5	<0.5	<0.5
Esta invención	Diclorometano	Sulfúrico	24 hrs	uno/ cuatro	<0.5	4	21	53	18	<0.5	3
Esta invención	Diclorometano	Sulfúrico	2 hrs	uno/ cuatro	1	10	18	39	24	4	3
Esta invención	Diclorometano	Sulfúrico	4 hrs	uno/cinco	<0.5	<0.5	2	20	47	20	8
Esta invención	Diclorometano	Sulfúrico	6 hrs	uno/siete	<0.5	<0.5	3	5	49	28	

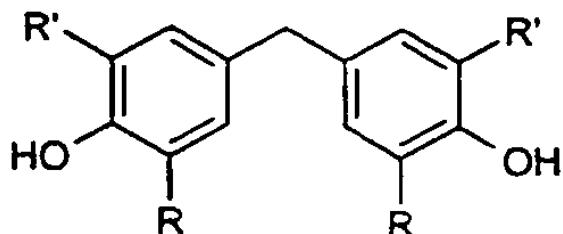
* Difenilamida sin reaccionar

Todos los productos identificados en la Tabla 2 contenían entre 0.1 – 7.0% en peso de 4,4 '-metilenobis (2,6-di-tert-butilfenol).

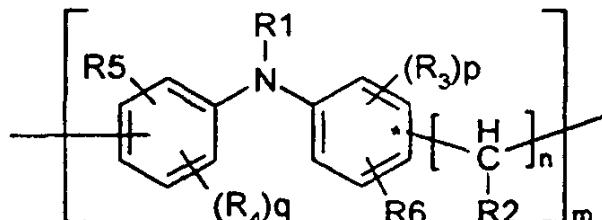
Los nuevos productos de esta invención también son eficaces como antioxidantes para utilizar en elastómeros o cauchos naturales o sintéticos y polímeros sintéticos especialmente oligómeros termoplásticos, polímeros termoplásticos y resinas termoplásticas. Las cantidades de hasta aproximadamente 10% en peso normalmente son suficientes para proveer una inhibición del deterioro oxidativo durante el uso o el almacenamiento de estos materiales en presencia de aire u oxígeno.

REIVINDICACIONES

1. Un producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática que comprende una o más aminas aromáticas alquiladas y una o más aminas aromáticas alquiladas que tienen uno o más puentes de metileno, dichas aminas aromáticas alquiladas comprenden uno o más i) menos de 5% en peso de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; ii) aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; iii) aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; iv) aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; v) aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; vi) aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; y vii) una o más aminas aromáticas con puentes metileno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, en donde los productos macromoleculares de fenol-amina aromática son líquidos a temperatura ambiente o sólidos que se funden a menos de 100 °C y son capaces de ser disueltos en solventes hidrocarburo líquidos, y en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática contiene uno o más compuestos fenólicos en el rango de 1 a 10 % en peso, representados por la siguiente fórmula general:

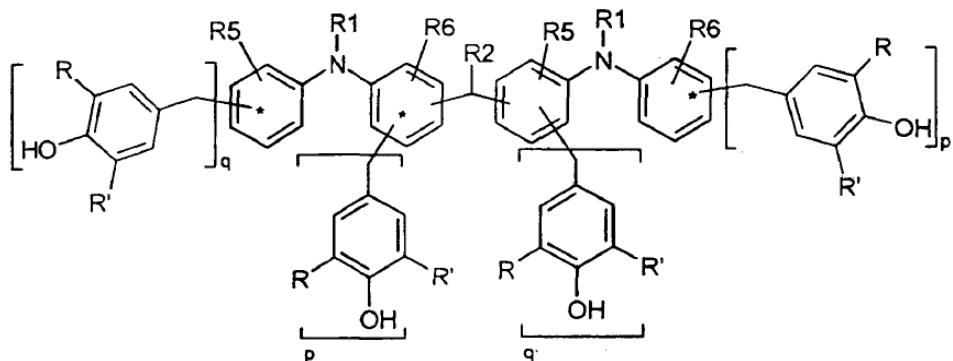


- 15 en donde cada R y R' son independientemente H o un hidrocarbilo.
2. Un producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática comprende i) menos de 5 % en peso de una o más aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; ii) menos de 10 % en peso de una o más aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; iii) en el rango de 1% en peso a 35% en peso de una o más aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; más que 40 % en peso de al menos uno de iv) una o más aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo v) una o más aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; vi) una o más aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo; y vii) en el rango de 1 hasta 20 % en peso de una o más aminas aromáticas con puentes metileno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, en donde todos los % en peso se basan en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática.
3. El producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática se caracteriza por estar libre del material inicial fenólico.
- 30 4. El producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromático comprende uno o más compuestos representados por la siguiente fórmula general, Fórmula I:

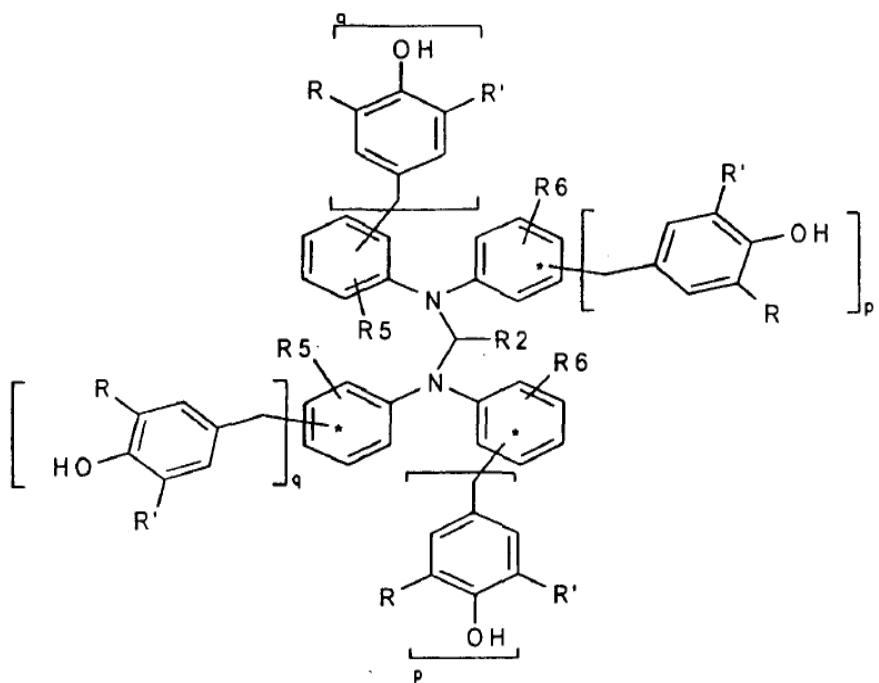


- 35 en la que R₁ es H o hidrocarbilo, R₂ es H o hidrocarbilo, R₃ y R₄ son 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo, R₅ y R₆ son independientemente H o hidrocarbilo, n es un número entero en el rango de 0 a 1, p y q son números enteros y p+q está en el rango de 1 a 10, m es 1 cuando n = 0 y m es un número entero en el rango de 2 a 10 cuando n = 1.
5. El producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática comprende uno o más compuestos representados por las fórmulas generales:

a) Fórmula II:

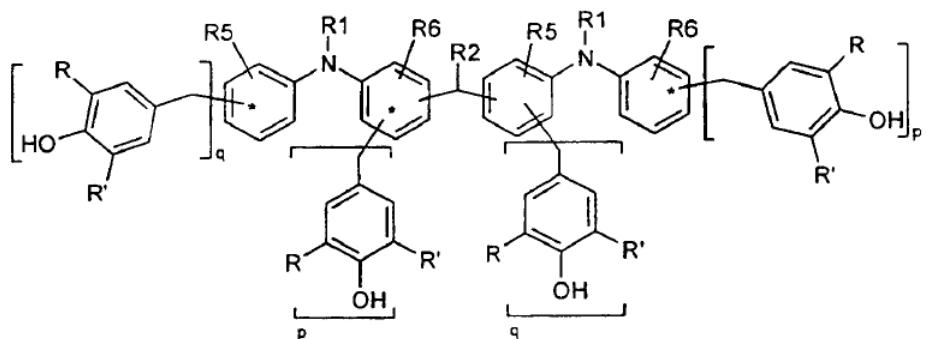


b) Fórmula III:

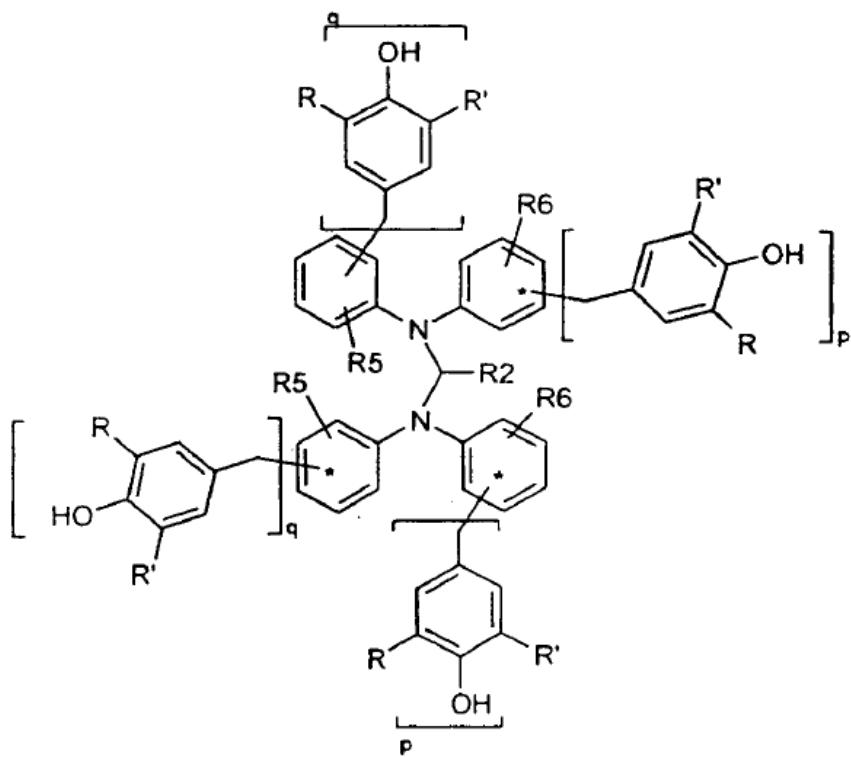


- 5 en donde cada R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 de las Fórmulas II y III son independientemente H o hidrocarbilo, cada R y R' son independientemente hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene en el rango de 1 a 8 carbonos; en donde cada p y q de la Fórmula II son números enteros independientemente en el rango de 1 a 10 y p+q es 10; cada p y q de la Fórmula III son independientemente números enteros y p+q está en el rango de 1 a 12.
- 10 6. El producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicha una o más aminas aromáticas con puentes metíleno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo están representados por la Fórmula II, Fórmula III, o Fórmula II y Fórmula III:

Fórmula II



Fórmula III



5 en donde R₁, R₂, R₅, y R₆ de la Fórmula II son independientemente H o hidrocarbilo, R y R' son independientemente hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 carbonos, y p y q son independientemente números enteros de 1 a 10, en donde p+q es 10; en las que R₁, R₂, R₅, R₆, R, R', para la Fórmula III son los mismos que para la Fórmula II; y p y q son números enteros y p+q es de 1 a 12.

10 7. El producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática comprende

i) menos de 5% en peso de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática;

ii) menos de 10% en peso de aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática;

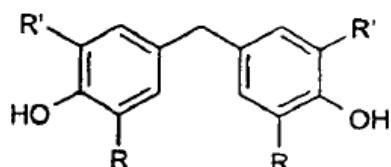
15 iii) en el rango de 1% en peso a 35% en peso de aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática;

iv) en el rango de 10% en peso a 65% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática;

5 v) en el rango de 5% en peso a 60% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática.;

vi) en el rango de 1% en peso a 50% en peso de aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática.;

10 vii) en el rango de 1 a 15% en peso de una o más aminas aromáticas con puentes metíleno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática contiene uno o más compuestos fenólicos en el rango de 1 a 5% en peso, representados por la siguiente fórmula general:



en donde cada R y R' son independientemente H o un hidrocarbilo;

o

15 i) menos de 1% en peso de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática;

ii) menos de 5% en peso de aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática.;

20 iii) en el rango de 5% en peso a 25% en peso de aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática;

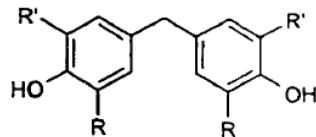
iv) en el rango de 15% en peso a 60% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática.;

25 v) en el rango de 8% en peso a 50% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática;

vi) en el rango de 5% en peso a 35% en peso de aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática.;

30 vii) en el rango de 1 hasta 10 % en peso de una o más aminas aromáticas con puentes metíleno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total del producto de reacción de amina aromática,

en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática contiene uno o más compuestos fenólicos en el rango de 1 a 5% en peso, representados por la siguiente fórmula general:

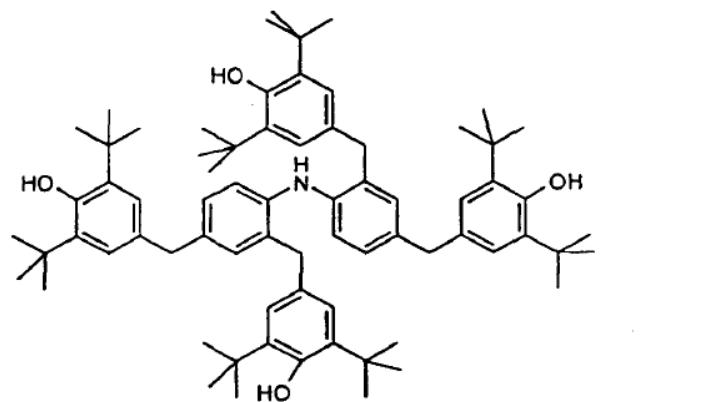


en donde cada R y R' son independientemente H o un hidrocarbilo.

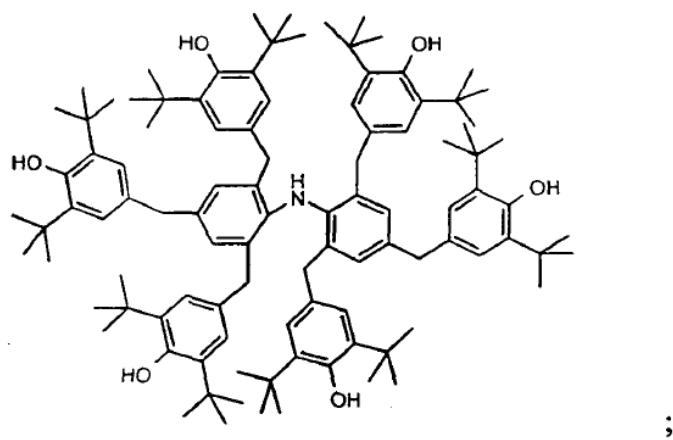
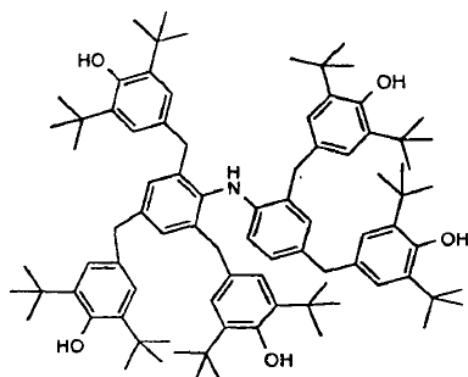
8. El producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática se caracteriza por estar libre de material inicial fenólico.

5 9. El producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática contiene uno o más de los siguientes compuestos:

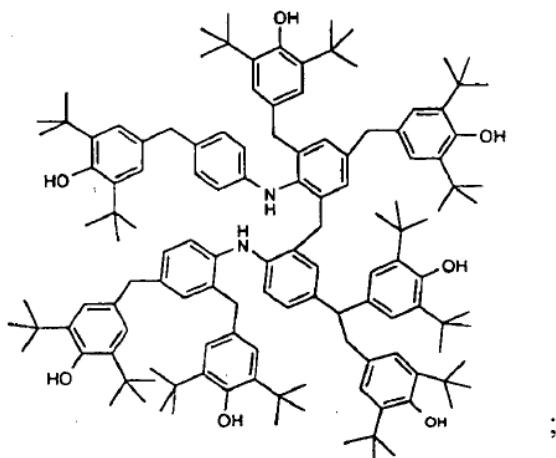
a)



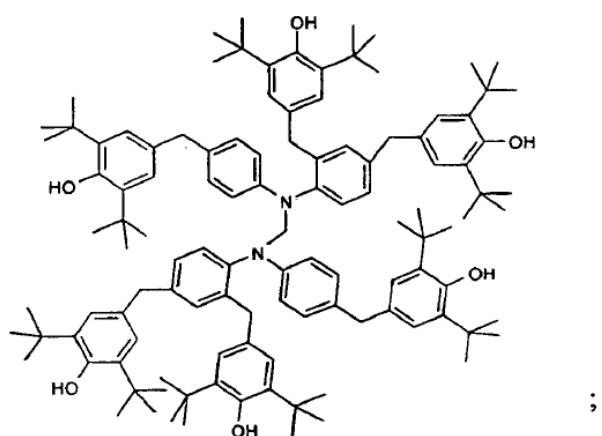
b)



c)

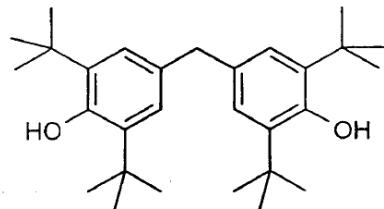


d)



y

5 e)

**10.** Una composición que comprende:

- a) uno o más materiales orgánicos que son susceptibles a la oxidación en presencia de aire u oxígeno seleccionados de al menos un aceite de viscosidad de lubricante seleccionado de aceites minerales del Grupo I, II y III, poli-alfa-olefinas, ésteres sintéticos, aceites derivados de la transformación de gas a líquido, aceites de origen biológico, aceites para motor de combustión interna, lubricantes marinos y de ferrocarril, aceites para motores de gas natural, aceites para turbinas de gas, aceites de turbinas de vapor, aceites para turbinas de aviación, aceites de herrumbre y oxidación, fluidos hidráulicos, líquidos para compresores, aceites para guías deslizantes, aceites para temple, fluidos de transmisión manual y automática, aceites para engranajes, y grasas;

b) un producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática seleccionado de

i) producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática Uno, que contiene:

(1) menos de 5% en peso de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática Uno;

5 (2) menos de 10% en peso de aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno;

(3) en el rango de 1% en peso a 35% en peso de aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno;

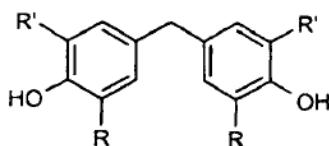
10 (4) en el rango de 10% en peso a 65% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno;

(5) en el rango de 5% en peso a 60% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno;

15 (6) en el rango de 1% en peso a 50% en peso de aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno;

(7) en el rango de 1 hasta 20 % en peso de una o más aminas aromáticas con puentes metíleno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno,

20 en donde el producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno contiene uno o más compuestos fenólicos en el rango de 1 a 10 % en peso representados por la siguiente fórmula general:



en donde cada R y R' son independientemente H o un hidrocarbilo;

o

ii) producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos, que contiene

25 (1) menos de 1% en peso de aminas aromáticas sustituidas con un grupo 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos;

(2) menos de 5% en peso de aminas aromáticas sustituidas con dos grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos;

30 (3) en el rango de 5% en peso a 25% en peso de aminas aromáticas sustituidas con tres grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos;

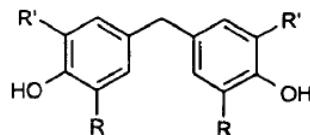
(4) en el rango de 15% en peso a 60% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos;

35 (5) en el rango de 8% en peso a 50% en peso de aminas aromáticas sustituidas con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos;

(6) en el rango de 5% en peso a 35% en peso de aminas aromáticas sustituidas con seis grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos; y

(7) en el rango de 1 hasta 20 % en peso de una o más aminas aromáticas con puentes metíleno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxibencilo, basándose en el peso total de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos,

5 en donde el producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos, contiene uno o más compuestos fenólicos en el rango de 1 a 10 % en peso representados por la siguiente fórmula general:



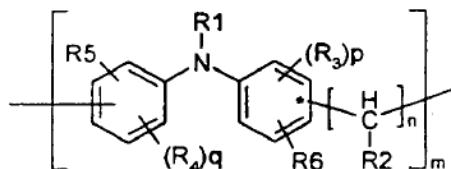
en donde cada R y R' son independientemente H o un hidrocarbilo;

10 c) uno o más aditivo(s) seleccionado(s) de dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, inhibidores de corrosión, inhibidores de herrumbre, modificadores de fricción, desactivadores de metales, agentes de lubricidad, inhibidores del punto de congelación, agentes antidetonantes, agentes anti-formación de hielo, modificadores del índice de viscosidad, emulsionantes, desemulsionantes, agentes para dilatar los sellos, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, otros antioxidantes o estabilizantes, diluyentes, solventes, fluidos portadores, o dialquilditiofosfato de zinc, al menos un antioxidante fenólico impedido convencional, al menos un antioxidante de difenilamina alquilado convencional, al menos un compuesto organomolibdeno, al menos una difenilamina alquilada y al menos un compuesto organomolibdeno, al menos un aditivo de presión extrema o de anti-desgaste libre de fósforo, al menos un dispersante que contiene boro o que contiene molibdeno, al menos un compuesto organoboro, al menos un compuesto organoboro y al menos una de difenilamina alquilada convencional, al menos un antioxidante sulfurado, aditivo EP (presión extrema) o aditivo anti-desgaste, al menos una difenilamina alquilada convencional junto con al menos un (i) antioxidante sulfurado, (ii) aditivo EP, (iii) aditivo anti-desgaste, y (iv) compuesto organoboro.

15

20

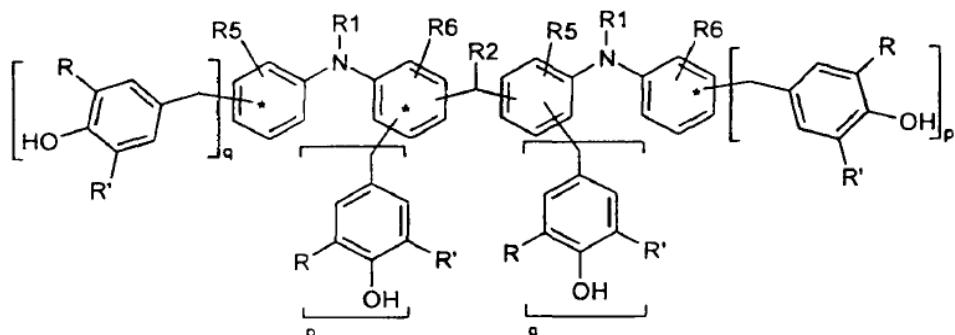
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática comprende uno o más compuestos representados por la siguiente fórmula general, Fórmula I:



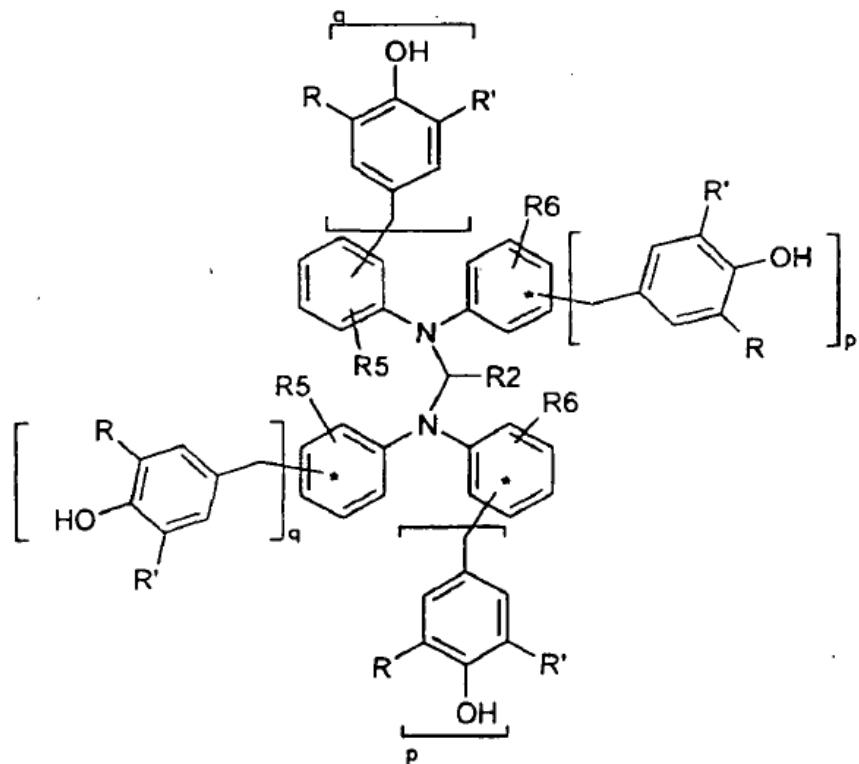
25 en la que R₁ es H o hidrocarbilo, R₂ es H o hidrocarbilo, R₃ y R₄ son 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxibencilo, R₅ y R₆ son independientemente H o hidrocarbilo, n es un número entero en el rango de 0 a 1, p y q son números enteros y p+q está en el rango de 1 a 10, m es 1 cuando n = 0 y m es un número entero en el rango de 2 a 10 cuando n = 1.

12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática comprende uno o más compuestos representados por la Fórmula II y Fórmula III:

Fórmula II



Fórmula III

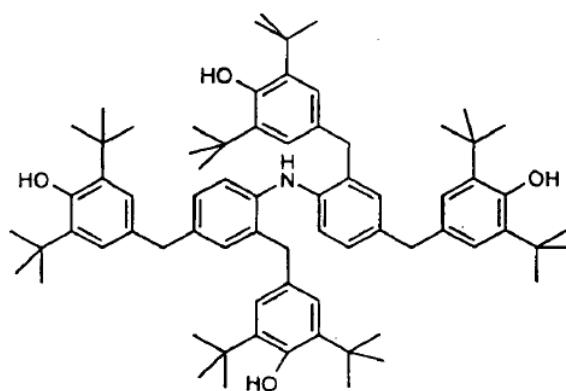


en la que R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 de Fórmula II son independientemente H o hidrocarbilo, R y R' son independientemente hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 carbonos, y p y q son independientemente números enteros de 1 a 10, en donde $p+q$ es 10; en la que R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R , R' , para la Fórmula III son los mismos que para la Fórmula II; y p y q son números enteros y $p+q$ es de 1 a 12.

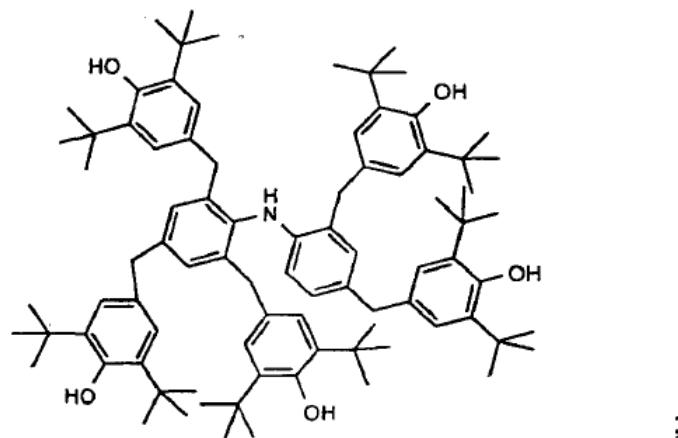
5

13. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicho producto de reacción macromolecular fenol-amina aromática contiene uno o más de los siguientes compuestos:

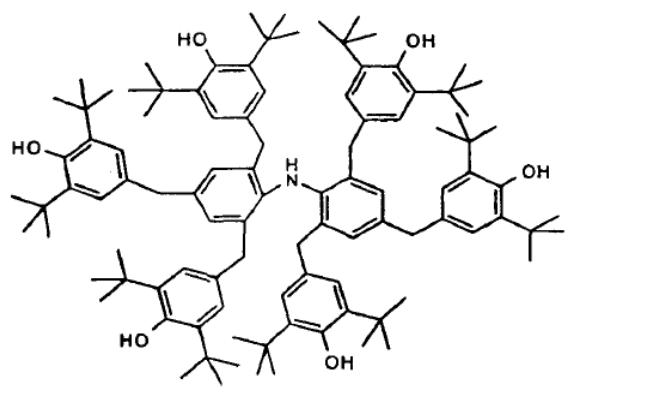
a)



b.

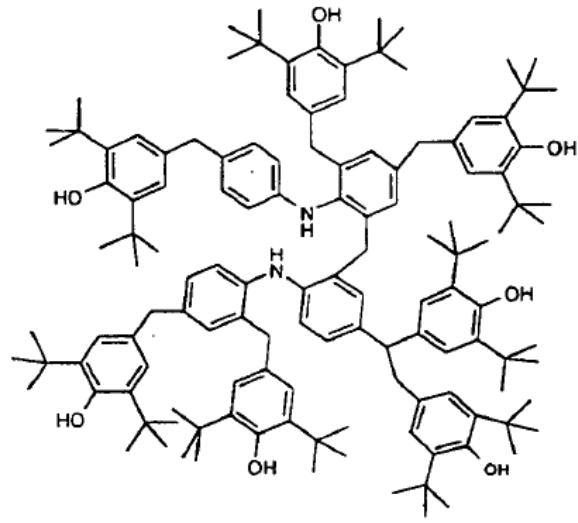


c.

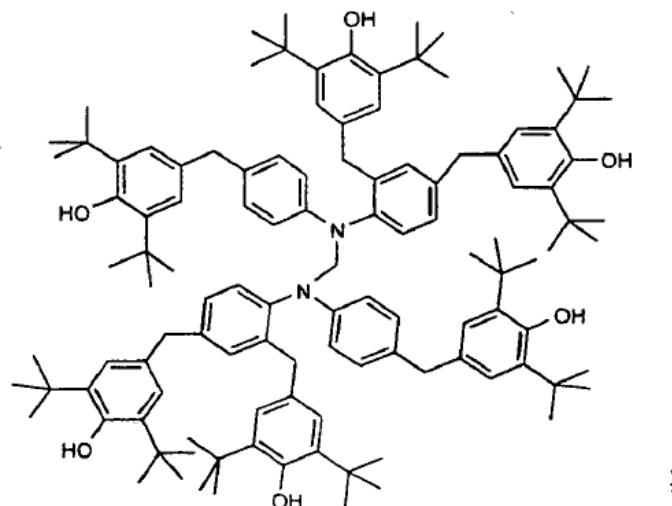


5

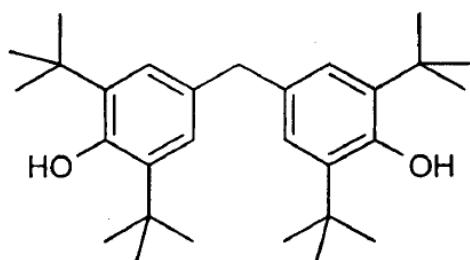
d.



e.

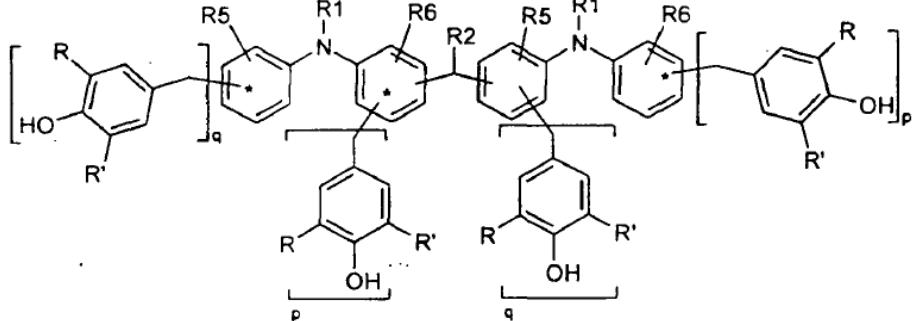


y, f.

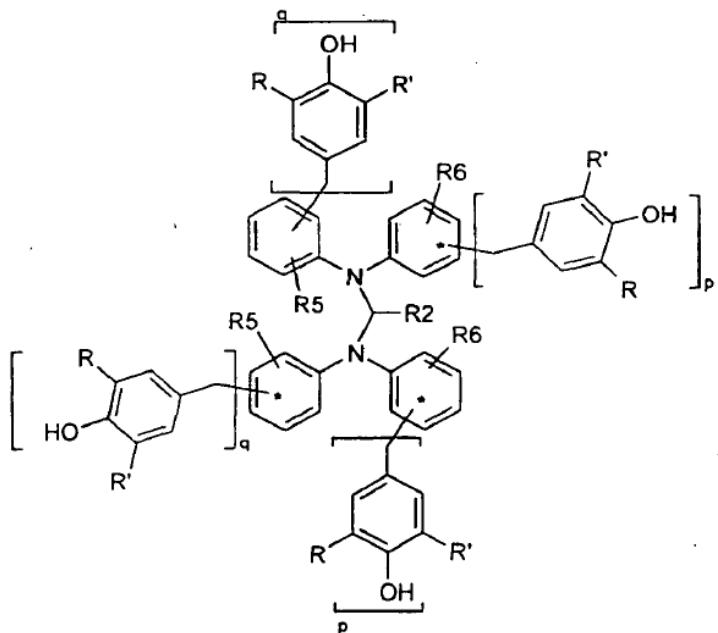


- 5 14. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde b) y c) se mezclan con al menos uno o más aceites como un concentrado, en donde dicho concentrado contiene a) y un aceite diluyente en el rango de 5 a 95 % en peso.
- 10 15. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicha una o más aminas aromáticas con puentes metileno sustituidas con uno o más grupos 3,5-di-hidrocarbilo-4-hidroxilbencilo de producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Uno y producto de reacción Macromolecular fenol-amina aromática Dos están representados por la Fórmula II, Fórmula III o Fórmula II y Fórmula III:

Fórmula II



Fórmula III



en la que R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 de Fórmula II son independientemente H o hidrocarbilo, R y R' son independientemente hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 carbonos, y p y q son independientemente números enteros de 1 a 10, en donde p+q es 10; en la que R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R, R', para la Fórmula III son los mismos que para la Fórmula II; y p y q son números enteros y p+q es de 1 a 12.