

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 573 690**

(51) Int. Cl.:

C07C 213/08 (2006.01)
C07D 307/42 (2006.01)
C07D 333/16 (2006.01)
C07D 333/18 (2006.01)
C07C 215/74 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)
C10M 129/20 (2006.01)
C10M 135/34 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2007 E 07854115 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2084142**

(54) Título: **Productos de reacción heterocíclicos alquilados útiles como antioxidantes**

(30) Prioridad:

17.10.2006 US 829838 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.06.2016

(73) Titular/es:

**SI GROUP, INC. (100.0%)
2750 Balltown Road
Schenectady, NY 12309, US**

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 573 690 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

Productos de reacción heterocíclicos alquilados útiles como antioxidantes

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a productos de reacción que son útiles como antioxidantes en materiales orgánicos normalmente susceptibles de degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, tales como productos del petróleo, polímeros sintéticos y sustancias elastoméricas, y a procesos para preparar dichos productos de reacción.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Es bien conocido que una amplia variedad de materiales orgánicos son susceptibles de degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, especialmente a temperaturas elevadas. Dichos materiales orgánicos incluyen, por ejemplo, gasolinas, combustibles diésel, combustibles de quemador, combustibles de turbina de gas y de avión, fluidos de transmisión automática, aceites de engranajes, aceites lubricantes de motor, polímeros termoplásticos, caucho natural y sintético y similares. A lo largo de los años, se han dedicado considerables esfuerzos al descubrimiento y desarrollo de compuestos capaces de minimizar la degradación de uno o más de dichos materiales. Como las condiciones de uso y exposición de dichos materiales a diversos entornos que contienen oxígeno cambian a lo largo de los años, continúa el deseo de nuevos inhibidores de oxidación efectivos (alias antioxidantes). También la técnica se beneficia en gran medida si se proporciona una nueva y altamente efectiva tecnología de proceso para producir inhibidores de oxidación efectivos conocidos.

La patente de EE.UU. nº 3.673.091 da a conocer la formación de inhibidores de oxidación mediante la reacción entre alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico y arilaminas, carbazol, fenazinas o acridinas. Desgraciadamente, el producto de reacción resultante es una mezcla compleja que contiene grandes cantidades de material de partida amina no reaccionado y en que los productos deseados se forman con bajos rendimientos.

Los documentos JP 2002 062673 A y US 2.528.769 A dan a conocer compuestos de tiofeno sustituidos donde el tiofeno porta uno o dos grupos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico. De forma similar, el documento EP 0.330.613 A2 da a conocer un compuesto heterocíclico sustituido con 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencílico tal como 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoperipridina. Además, tanto el documento US 3.812.152 A como US 3.673.0912 A dan a conocer compuestos heterocíclicos tricíclicos tales como compuestos de dibenzofurano y dibenzotiofeno sustituidos, p.ej., con 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico.

35

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a productos antioxidantes macromoleculares que tienen propiedades mejoradoras de su utilidad como inhibidores de la oxidación, especialmente para productos del petróleo de los tipos a los que se hace referencia anteriormente.

De acuerdo con la reivindicación 1, estos productos de reacción macromoleculares comprenden

- (a) uno o más de
 - i) compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencílico;
 - ii) compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencílico;
 - iii) compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencílico;
 - iv) compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencílico; o
 - v) uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencílico; y
- (b) uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metileno sustituidos con uno o más, en algunas realizaciones en el intervalo de entre 1 a 12, grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencílico, donde dichos compuestos heterocíclicos se seleccionan de entre pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiina, benzoditiina, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina o benzodioxina, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, mercapto, alcóxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino y/o hidrocárbilo C₁₋₁₂.

De acuerdo con la reivindicación 2, estos productos de reacción macromoleculares comprenden

(a)

- i) menos de un 10 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;
- 5 ii) menos de un 25 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;
- iii) más de un 15 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;
- 10 iv) más de un 40 % en peso de al menos uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;
- v) uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo, o combinaciones de iv) y v); y

(b) uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metileno sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;
 15 donde todos los % en peso están basados en el peso total del producto de reacción macromolecular, y dicho producto de reacción macromolecular es líquido a temperatura ambiente o un sólido que funde a menos de 100 °C; donde dichos compuestos heterocíclicos se seleccionan de entre pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotifeno, ditiina, benzoditiina, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol, furano, 2-benzfurano, 1,4-dioxina o benzodioxina, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, mercapto, alcoxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino y/o hidrocarbilo C₁₋₁₂.

De acuerdo con la reivindicación 7, proporciona también composiciones que comprenden:

25 (a) uno o más materiales orgánicos que son susceptibles de oxidación en presencia de aire u oxígeno seleccionados de al menos un aceite de viscosidad lubricante seleccionado del grupo I, II y III de aceites minerales, polialfaolefinas, ésteres sintéticos, aceites derivados de gas a líquido, aceites de base biológica, aceites de motor de combustión interna, lubricantes ferroviarios y marinos, aceites de motor de gas natural, aceites de turbina de gas, aceites de turbina de vapor, aceites de turbina de aviación, aceites contra herrumbre y oxidación, fluidos hidráulicos, 30 fluidos de compresor, aceites deslizantes, aceites de temple, fluidos de transmisión manual y automática, aceites de engranajes y grasas;

(b) un producto antioxidante que contiene:

35 (i) menos de 10 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;

(ii) menos de un 20 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;

40 (iii) en el intervalo de entre 15 a 40 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;

(iv) en el intervalo de entre 10 a 70 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;

(v) en el intervalo de entre 5 a 45 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo;

45 (vi) en el intervalo de entre 1 a 15 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metileno sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencílo,

donde todos los % en peso están basados en el peso total del producto de reacción macromolecular; donde dichos compuestos heterocíclicos se seleccionan de entre pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotifeno, ditiina, benzoditiina, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol, furano, 2-benzfurano, 1,4-dioxina o benzodioxina, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, mercapto, alcoxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino y/o hidrocarbilo C₁₋₁₂;

(c) uno o más dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos para presión extrema, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la herrumbre, modificadores de la fricción, desactivadores metálicos, agentes 55 lubricantes, depresores del punto de fluencia, agentes antidetonantes, agentes anticongelantes, modificadores del índice de viscosidad, emulsionantes, demulsificantes, agentes dilatadores de sellos, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, otros antioxidantes o estabilizantes, diluyentes, disolventes, fluidos portadores, dialquilditiofosfato de cinc, al menos un antioxidante fenólico impedido convencional, al menos un antioxidante de difenilamina alquilado convencional, al menos un compuesto organomolibdénico, al menos una difenilamina alquilada y al menos un

compuesto organomolibdénico, al menos un aditivo antidesgaste o para presión extrema exento de fósforo, al menos un dispersante que contiene molibdeno o que contiene boro, al menos un compuesto organoborado, al menos un compuesto organoborado y al menos una difenilamina alquilada convencional, al menos un antioxidante sulfurado, aditivo para PE (presión extrema) o aditivo antidesgaste, al menos una difenilamina alquilada convencional junto con 5 al menos (i) un antioxidante sulfurado, (ii) un aditivo para PE, (iii) un aditivo antidesgaste y (iv) un compuesto organoborado.

- Los productos antioxidantes macromoleculares preferidos de la presente invención son compuestos que son líquidos a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) o sólidos que funden a menos de 100 °C, preferiblemente 60 °C, y 10 que pueden disolverse en disolventes orgánicos comunes y especialmente en disolventes hidrocarbonados líquidos. Además, en muchos casos, estos productos tienen mayor solubilidad en lubricantes tales como, por ejemplo, un aceite básico consistente en 50 % en volumen de 100 Neutral de alto índice de viscosidad y 50 % en volumen de 250 Neutral de alto índice de viscosidad tal como se hace referencia en la patente de EE.UU. nº 3.673.091.
- 15 Es aún otro aspecto de esta invención la provisión de nuevas formulaciones antioxidantes especialmente adaptadas para uso en aceites lubricantes, y especialmente en aceites lubricantes para motores de combustión interna. Estas y otras formulaciones antioxidantes se describen también con detalle a continuación en la presente memoria.

Los aspectos, rasgos y realizaciones anteriores de esta invención, y otros, resultarán aún más evidentes a partir de 20 la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Productos de reacción de la presente invención

Como se observa anteriormente, los productos de reacción macromoleculares de la presente invención son útiles 25 como antioxidantes; por tanto, se hace referencia a veces a estos productos de reacción macromoleculares como compuestos heterocíclicos alquilados, productos antioxidantes, composiciones antioxidantes macromoleculares o inhibidores de la oxidación macromoleculares por simplicidad. Como se afirma anteriormente, son productos 30 antioxidantes preferidos de la presente invención compuestos que son líquidos a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) o sólidos que funden a menos de 100 °C, preferiblemente 60 °C, y que pueden disolverse en disolventes orgánicos comunes y, especialmente, en disolventes hidrocarbonados líquidos. Además, en muchos 35 casos estos productos tienen mayor solubilidad en lubricantes tales como, por ejemplo, un aceite básico consistente en 50 % en volumen de 100 Neutral de alto índice de viscosidad y 50 % en volumen de 250 Neutral de alto índice de viscosidad tal como se hace referencia en la patente de EE.UU. nº 3.673.091.

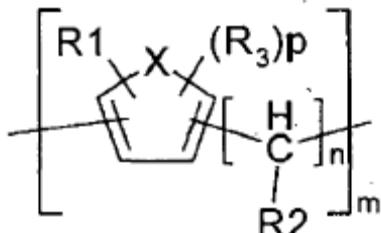
Los productos antioxidantes de la presente invención comprenden típicamente uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo y uno o más grupos heterocíclicos sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo y que tienen un puente de metileno. Se prefiere que los 40 productos de reacción macromoleculares de la presente invención contengan menos de un 10 % en peso de compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basado en el peso total del producto de reacción. En otras realizaciones, los productos de reacción de la presente invención contienen un 25 % en peso o menos de compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo con la misma base. En aún otras realizaciones, los productos antioxidantes de la presente invención contienen un 25 % en 45 peso o menos de compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo y compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo con la misma base. En algunas realizaciones, los productos antioxidantes de la presente invención comprenden más de un 15 % en peso, en algunas realizaciones más de un 20 % en peso, de compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo, en otras realizaciones más de un 40 % en peso de compuestos heterocíclicos 50 sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo y compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basados todos en el peso total del producto antioxidante. En las realizaciones anteriores, los productos antioxidantes de la presente invención contienen en el intervalo de entre 1 a 20 % en peso, preferiblemente en el intervalo de entre 1 a 15 % en peso, y lo más preferiblemente en el intervalo de entre 1 a 10 % en peso, de uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metileno sustituidos con uno o más 55 grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basados todos en el peso total del producto antioxidante.

En algunas realizaciones, puede describirse que los productos antioxidantes de la presente invención comprenden: i) menos de un 10 % en peso, preferiblemente menos de un 5 % en peso, más preferiblemente menos de un 1 % en peso de compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo, basados todos en el

peso total del producto antioxidante; ii) menos de un 20 % en peso, preferiblemente menos de un 15 % en peso, más preferiblemente menos de un 10 % en peso, de compuestos heterocílicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo, basados todos en el peso total del producto antioxidante; iii) en el intervalo de entre 15 a 40 % en peso, preferiblemente en el intervalo de entre 15 a 30 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de entre 10 a 20 % en peso, de compuestos heterocílicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo con la misma base; iv) en el intervalo de entre 10 a 70 % en peso, preferiblemente en el intervalo de entre 15 a 65 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de entre 20 a 60 % en peso, de compuestos heterocílicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo con la misma base; v) en el intervalo de entre 5 a 45 % en peso, preferiblemente en el intervalo de entre 8 a 40 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de entre 10 a 35 % en peso, de compuestos heterocílicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo con la misma base y vi) en el intervalo de entre 1 a 15 % en peso, preferiblemente en el intervalo de entre 1 a 10 % en peso, de uno o más compuestos heterocílicos con puente de metileno sustituidos con uno o más, en algunas realizaciones en el intervalo de entre 1 a 12, grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo, basados todos en el peso total del producto antioxidante.

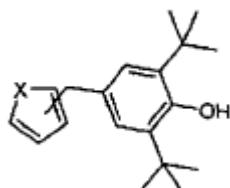
15

En algunas realizaciones, los productos de reacción comprenden uno o más compuestos representados generalmente por la fórmula I:



20

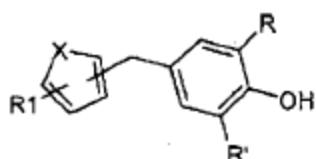
donde X es azufre, oxígeno o nitrógeno, R₂ es H, R₃ es 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo, R₁ es H o hidrocárbilo, n es 0 a 1, p es 1 y m es 1 cuando n= 0 y m es 2 a 10 cuando n= 1. En algunas realizaciones, R₁ es H, n= 0, m= 1 y p= 1 y los productos de reacción de la presente invención pueden representarse por la fórmula II:



25

En algunas realizaciones, X es azufre, en algunas realizaciones, X es oxígeno y, en otras realizaciones, X es nitrógeno.

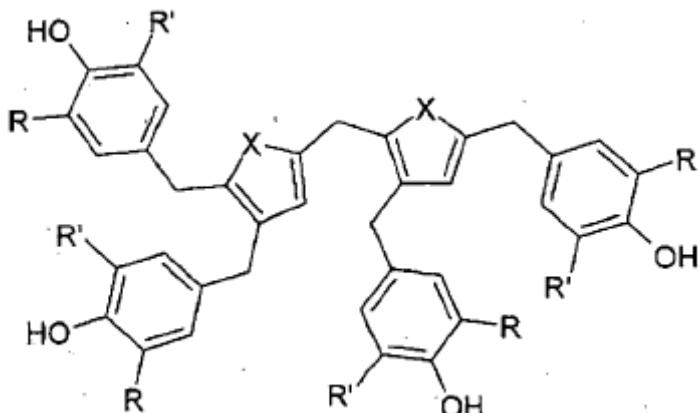
30 Como puede entenderse fácilmente cuando se discute el grado de alquilación de los compuestos heterocílicos en los productos de reacción de la presente invención, los inventores de los mismos hacen referencia al valor "p". Por ejemplo, si el producto de reacción se representa por la fórmula I, un compuesto heterocíclico monoalquilado tendría un valor de "p" de 1 y se representaría generalmente por la fórmula III,



35

En la fórmula III, R y R' son independientemente H o hidrocárbilo, y R₁ y X son como se describen anteriormente.

En algunas realizaciones, un compuesto tetraalquilado con puente de metileno puede representarse por la fórmula V:



5

Resulta también obvio para el especialista en la materia que el patrón de sustitución mostrado en las fórmulas II, III y V es solo para representación visual, y que pueden tener lugar sustituciones alquílicas y fenólicas en todos los sitios activos disponibles en la molécula heterocíclica. El especialista en la materia reconocerá también que, en el caso de 10 heterociclos que contienen nitrógeno, es posible formar el puente a través del átomo de nitrógeno y, en dichos casos, el grado de alquilación será dos unidades mayor que en los análogos de tiofeno.

Los productos antioxidantes de esta invención, tales como aquellos descritos anteriormente, tienen preferiblemente puntos de ebullición a presión atmosférica de al menos aproximadamente 175 °C.

15

Uso de los productos de reacción de la presente invención

Los productos de reacción de la presente invención pueden ponerse a disposición para uso o venta "puros" o como soluciones en composiciones de aceite básico para uso como antioxidante en cualquier material sustrato orgánico 20 normalmente susceptible de deterioro oxidativo en presencia de aire u oxígeno. En este uso, puede combinarse una cantidad antioxidante de un producto novedoso de esta invención con el sustrato tal como, por ejemplo, un aceite lubricante, un combustible líquido, un polímero termoplástico, resina u oligómero o un caucho natural o sintético o elastómero.

25 Las composiciones aditivas de esta invención constituyen otro modo de proteger a dicho material orgánico frente al deterioro oxidativo prematuro en presencia de aire u oxígeno. Por tanto, cuando se adaptan para uso como aditivo en aceites, uno o más productos de reacción de esta invención pueden diluirse o disolverse parcialmente en un aceite básico o aceite de proceso, o pueden combinarse con otros componentes que se usan comúnmente en una amplia variedad de lubricantes. Los ejemplos de aceites básicos que pueden usarse incluyen aceites minerales del 30 grupo I, II y III, polialfalolefinas, ésteres sintéticos, aceites derivados de gas a líquido y aceites de base biológica. Los ejemplos de otros aditivos que pueden usarse para producir combinaciones aditivas lubricantes nuevas y útiles con los productos de reacción de la invención incluyen, pero sin limitación, dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos para presión extrema, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la herrumbre, modificadores de la fricción, depresores del punto de fluencia, modificadores del índice de viscosidad, emulsionantes, 35 demulsificantes, agentes dilatadores de sellos, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, secuestrantes de ácidos, desactivadores metálicos y otros antioxidantes o estabilizantes. Pueden usarse combinaciones de uno o más de estos componentes para producir combinaciones aditivas con uno o más de los productos de reacción de esta invención. También pueden formarse composiciones aditivas para uso en aceites de motor de combustión interna, lubricantes ferroviarios y marinos, aceites de motor de gas natural, aceites de turbina de gas, aceites de turbina de 40 vapor, aceites de turbina de aviación, aceites contra la herrumbre y oxidación, fluidos hidráulicos, fluidos compresores, aceites deslizantes, aceites de temple, fluidos de transmisión manual y automática, aceites de engranajes, grasas, etc. mediante la combinación de uno o más de los productos de reacción de esta invención con un diluyente, disolvente o fluido portador y/o uno o más de otros aditivos adecuados. Las composiciones aditivas de esta invención adaptadas para uso en aceites pueden contener en el intervalo de entre 5 a 95 % en peso,

dependiendo del número y tipo de los demás componentes de la combinación, basado en el peso total de la composición aditiva. Los aceites lubricantes acabados de esta invención contendrán una cantidad antioxidante de un producto de esta invención, siendo dicha cantidad típicamente de al menos un 0,1 % en peso, preferiblemente al menos un 1 % en peso y más preferiblemente al menos un 3 % en peso, basado en el peso total del aceite 5 lubricante acabado. Dependiendo del tipo de servicio para el que se pretenda el aceite de viscosidad lubricante, la cantidad de producto de esta invención combinado en el mismo como aditivo único o como composición aditiva que contiene uno o más de otros componentes, será típicamente de no más de un 15 % en peso, con la misma base.

El aceite lubricante usado en estas realizaciones de la presente invención puede ser mineral, sintético o una 10 combinación de aceites lubricantes minerales y/o sintéticos. Estos aceites son aceites industriales o de lubricación de cárter típicos para turbinas de gas o vapor, fluidos de transmisión o hidráulicos, motores de combustión interna de encendido por chispa y encendido por compresión, por ejemplo motores de gas natural, motores de automóviles y camiones, motores diésel marinos y ferroviarios. Los aceites lubricantes minerales pueden refinarse a partir de crudos de base aromática, asfáltica, nafténica, parafínica o mixta. Los aceites lubricantes pueden ser aceites 15 lubricantes destilados o residuales, tales como por ejemplo aceite pesado refinado, o combinaciones de los aceites para dar un aceite básico acabado de las propiedades deseadas. Los aceites básicos sintéticos usados pueden ser (i) ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos, poliglicoles y alcoholes, (ii) polialfaolefinas, incluyendo polibutenos, (iii) alquilbencenos, (iv) ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos o (v) aceites de polisilicona. El aceite básico típico tiene una viscosidad de 2 a 15 cSt y preferiblemente de 2,5 a 11 cSt a 100 °C.

20 Las composiciones aditivas adaptadas para uso en la formación de composiciones de combustible líquido de esta invención (p.ej., gasolinas, combustibles diésel, combustibles de reactor, combustibles de motor de turbina de gas, etc.) pueden formarse combinando con los mismos o proporcionando a los mismos una cantidad antioxidante de uno o más de los productos de reacción de esta invención en forma de una composición aditiva de esta invención, que 25 comprende al menos un compuesto novedoso de esta invención junto con uno o más de otros aditivos, tales como detergentes, fluidos portadores, demulsificantes, inhibidores de la corrosión, desactivadores metálicos, agentes lubricantes, depresores del punto de fluencia, mejoradores del cetano u octano, agentes antidetonantes, agentes anticongelantes, etc. Los combustibles sustrato pueden derivar del petróleo o pueden ser combustibles sintéticos, o pueden ser combinaciones de ambos tipos de materiales. La cantidad de estas nuevas composiciones en una 30 combinación aditiva de esta invención puede variar de 5 a 95 % en peso, basado en el peso total de la combinación aditiva, dependiendo del tipo y el número de los demás componentes en la combinación.

Las composiciones combustibles líquidas de esta invención se forman típicamente combinando una cantidad antioxidante de al menos uno de los productos de reacción de esta invención con el combustible, como composición 35 de aditivo único (concretamente, que no contiene otros tipos de aditivo de combustible) o como concentrado de aditivos que comprende al menos uno de los productos de reacción de esta invención junto con al menos otro tipo de aditivo de combustible. Los concentrados de aditivos de esta invención pueden contener por tanto en el intervalo de entre 5 a 95 % en peso de al menos uno de los productos de reacción de esta invención, siendo el resto hasta 100 % en peso uno o más de otros aditivos y, opcionalmente, un diluyente, disolvente o fluido portador, basados todos 40 en el peso total del concentrado de aditivos. Las composiciones de combustible acabado contienen típicamente una cantidad antioxidante en el intervalo de entre 0,0001 a 0,1 % en peso, y preferiblemente en el intervalo de entre 0,001 a 0,05 % en peso de al menos uno de los productos de reacción de esta invención, basados todos en el peso total de la composición de combustible acabado.

45 Se entenderá por supuesto que al combinar uno o más de los productos de reacción de esta invención con un combustible o aceite sustrato líquido, los productos de reacción de esta invención pueden no existir ya exactamente con la misma composición y forma en que estaban tras la adición a dicho combustible o aceite sustrato. Por ejemplo, pueden interaccionar con uno o más de los demás componentes del combustible o aceite y/o pueden complejarse o cambiar de otro modo gracias a disolverse en el combustible o aceite sustrato. Sin embargo, puesto que el 50 combustible o lubricante acabado posee propiedades antioxidantes debido a la adición al mismo de uno o más de los productos de reacción de esta invención, la posibilidad de dichas transformaciones tras dilución en el sustrato no importa. Lo que importa según esta invención es que lo que se forme tras dicha dilución sea efectivo como antioxidante. En consecuencia, ha de entenderse que las expresiones tales como "que contiene en el intervalo de entre", "en", etc. con referencia a al menos uno de los productos de reacción de esta invención, hacen referencia a al 55 menos uno de los productos de reacción de esta invención como existían justo antes de combinarse o mezclarse con cualquier combustible líquido o aceite básico y/o con cualquier otro componente.

Se entenderá también que la cantidad de productos de reacción de esta invención en un lubricante acabado variará dependiendo del tipo de lubricante, de la identidad del uno o más productos de reacción de esta invención que se

estén usando y del nivel deseado de rendimiento requerido. Por ejemplo, en un aceite de turbina, los niveles de producto o productos de reacción de esta invención varían a menudo de 0,05 a 1,0 % en peso, basado en el peso total del aceite de turbina acabado. Sin embargo, en un aceite de motor, los niveles varían típicamente de 0,2 a 2 % en peso, basado en el peso total del aceite de motor. En aceites de motor bajos en fósforo, los niveles pueden variar 5 de 0,3 a 3 % en peso, basado en el peso total del aceite de motor bajo en fósforo. En aceites de motor exentos de fósforo, los niveles pueden ser tan altos como 4 o 5 % en peso, basado en el peso total del aceite de motor exento de fósforo. Se entenderá que todos los % en peso están basados en el peso total del aceite acabado que contiene todos los aditivos, etc. Cuando se usan apropiadamente, los productos de reacción de esta invención sirven como 10 composiciones antioxidantes. Por tanto, esta invención proporciona procedimientos mejorados novedosos de reducción de la oxidación, reducción del aumento de viscosidad y polimerización, reducción de la formación de ácido y retención de la basicidad lubricante (TAN y TBN), reducción de la formación de barniz y deposiciones, reducción de la fricción y desgaste, reducción de la dependencia de ZDDP y fósforo para el control de la oxidación y deposición, extensión de la vida útil de todos los lubricantes mencionados anteriormente y reducción de los cambios de aceite y mantenimiento de vehículo. En cada uno de dichos procedimientos, se utiliza como lubricante una 15 composición lubricante de esta invención que comprende un aceite de viscosidad lubricante con el que se ha combinado una cantidad antioxidante de al menos un producto novedoso de esta invención. Es aún otro procedimiento de esta invención un procedimiento de mejora de la estabilidad ante la oxidación de un aceite lubricante, donde dicho procedimiento comprende combinar con un aceite lubricante una cantidad mejoradora de la estabilidad ante la oxidación de al menos un producto de reacción de esta invención. De este modo, se mejora 20 significativamente la estabilidad ante la oxidación del aceite, en comparación con el mismo aceite excepto por estar desprovisto de un producto de reacción de esta invención.

Se forma un ejemplo de una composición de aceite de motor de esta invención combinando conjuntamente componentes que comprenden:

- 25
- detergente: de 0,5 a 5,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen típicamente de 25 a 90 % en peso de aceite diluyente;
 - dispersante: de 1,0 a 10,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen típicamente de 25 a 90 % en peso de aceite diluyente;
- 30
- dialquilitiofosfato de cinc (ZDDP): de 0,1 a 1,5 % en peso como componente puro (prefiriéndose las cantidades menores);
 - modificador de la viscosidad como componente opcional: de 1,0 a 15,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen típicamente de 5 a 50 % en peso de aceite diluyente;
 - uno o varios antioxidantes adicionales como uno o más componentes opcionales adicionales: de 0,01 a 1,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen típicamente de 35 25 a 90 % en peso de aceite diluyente;
 - aditivos adicionales como uno o más componentes opcionales usados en cantidades suficientes para proporcionar la función pretendida del aditivo o aditivos: uno o más modificadores de la fricción, aditivos antidesgaste suplementarios, agentes antiespumantes, agentes dilatadores de sellos, emulsionantes, demulsificantes, aditivos para presión extrema, inhibidores de la corrosión, secuestrantes de ácidos, desactivadores metálicos y/o inhibidores de la herrumbre;
- 40
- al menos un producto de esta invención: 0,1-2,5 % en peso, con el resto hasta 100 % compuesto por uno o más aceites básicos.

45 Se entenderá que todos los % en peso están basados en el peso total del aceite acabado que contiene todos los aditivos, etc.

Se proporcionan también por esta invención composiciones novedosas que comprenden al menos un producto de reacción de esta invención combinado con:

- 50
- 1) al menos un antioxidante fenólico impedido convencional
 - 2) al menos un antioxidante de difenilamina alquilado convencional
 - 3) al menos un compuesto organomolibdénico
 - 4) al menos una difenilamina alquilada y al menos un compuesto organomolibdénico
- 55
- 5) al menos un aditivo antidesgaste o para presión extrema exento de fósforo
 - 6) al menos un dispersante que contiene molibdeno o que contiene boro
 - 7) al menos un compuesto organobórico
 - 8) al menos un compuesto organobórico y al menos una difenilamina alquilada convencional
 - 9) al menos un antioxidante sulfurado, aditivo para PE (presión extrema) o aditivo antidesgaste

- 10) al menos una difenilamina alquilada convencional junto con al menos un (i) antioxidante sulfurado, (ii) aditivo para PE, (iii) aditivo antidesgaste y (iv) compuesto organobórico.
- 11) al menos un aceite básico o aceite de proceso.
- 5 Se entenderá que está dentro del alcance de la presente invención que las composiciones descritas en este párrafo puedan contener uno cualquiera de 1)-11) o combinaciones de dos cualesquier o más de 1)-11).

Procesos para formar los productos de la invención

- 10 Los productos de reacción macromoleculares de la presente invención pueden formarse, por ejemplo, usando una tecnología de proceso que comprende juntar para formar una mezcla de reacción componentes que comprenden:
- (A) un 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifeno estéricamente impedido, preferiblemente un 4-alcoximetil-2,6-dialquilfenol estéricamente impedido y, más preferiblemente, un 4-alcoximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol en que el grupo 15 alcoximetilo es etoximetilo o metoximetilo, y aún más preferiblemente 4-metoximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol; o un 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifeno estéricamente impedido, preferiblemente un 4-hidroximetil-2,6-dialquilfenol estéricamente impedido y más preferiblemente un 4-hidroximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol y;
- 20 (B) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico o dicíclico, donde:
- a) el grupo monocíclico del compuesto monocíclico está totalmente conjugado y tiene como único o únicos heteroátomos en el anillo conjugado del mismo (i) un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, (ii) un átomo de azufre y uno de nitrógeno, un átomo de azufre y uno de oxígeno o un átomo de nitrógeno y uno de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno, y
- 25 b) al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto dicíclico está totalmente conjugado y tiene como único o únicos heteroátomos en el anillo totalmente conjugado del mismo (i) un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, (ii) un átomo de azufre y uno de nitrógeno, un átomo de azufre y uno de oxígeno o un átomo de nitrógeno y uno de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno;
- 30 (C) un catalizador de alquilación; y
- (D) opcionalmente un disolvente orgánico;
- 35 de tal modo que dicho al menos un compuesto heterocíclico se alquila formando una mezcla de productos de reacción entre al menos un componente de (A) y al menos un componente de (B), con coformación de al menos un alcohol ROH, donde RO corresponde al grupo alcoxilo o agua. Pueden usarse diversas proporciones relativas de (A) y (B), con lo que hay un exceso molar de (A) respecto a (B). En realizaciones preferidas, (A) y (B) se usan en una 40 relación molar de (A) a (B) en el intervalo de entre 1:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a aproximadamente 7:1.

Componente (A)

El 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifeno o 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifeno estéricamente impedido usado como reactante para producir los productos antioxidantes de esta invención puede ser cualquiera de un grupo relativamente grande de compuestos. Los grupos hidrocábilo en las posiciones orto respecto al átomo de carbono portador del grupo hidroxilo pueden ser cualquier grupo hidrocarbonado univalente, con la condición de que la sustitución resultante en las posiciones 2 y 6 proporcione impedimento estérico al grupo hidroxilo. Típicamente, se requieren un total de 4 o 5 átomos de carbono en las posiciones orto para conseguir impedimento estérico. Entre los 50 grupos hidrocábilo adecuados que pueden estar en posiciones orto están alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquilalquilo, arilo y aralquilo, en que los restos cíclicos, saturados o insaturados, pueden estar a su vez sustituidos con alquilo. Los grupos alquilo y alquenilo pueden ser lineales o ramificados. Los grupos hidrocábilo individuales en las posiciones orto pueden contener cada uno en el intervalo de entre 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, estando el número total de átomos de carbono en posiciones orto en el 55 intervalo de entre aproximadamente 4 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y preferiblemente en el intervalo de entre 8 a aproximadamente 16 átomos de carbono. Se prefieren 4-alcoximetilfenoles en que al menos una de las posiciones orto está sustituida con un grupo alquilo terciario. El grupo alcoxilo puede ser lineal o ramificado y puede contener hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y preferiblemente hasta aproximadamente 6 átomos de carbono. Se prefieren los fenoles impeditos con 4-alcoximetilo en que el grupo alcoxilo es etoxilo, y más

preferiblemente donde el grupo alcoxilo es metoxilo. La ramificación de los grupos alquilo o alquenilo puede ocurrir en cualquier lugar del grupo alquilo o alquenilo, incluyendo en el átomo de carbono α de un grupo alquilo secundario tal como isopropilo o sec-butilo, o en posiciones más remotas tales como en la posición β en 2-ethylhexilo. También puede haber cualquier número de ramificaciones en el grupo alquilo o alquenilo tales como, por ejemplo, las cuatro 5 ramificaciones de un grupo 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

- Los ejemplos no limitantes de 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifenoles estéricamente impedidos incluyen 4-etoximetil-2,6-diisopropilfenol, 4-metoximetil-2-terc-butil-6-metilfenol, 4-butoximetil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-hexadeciloximetil-2-terc-butil-6-metilfenol, 4-deciloximetil-2-terc-butil-6-isopropilfenol, 4-hexiloximetil-2-ciclohexil-6-etylfenol, 4-10 metoximetil-2-terc-butil-6-fenilfenol, 4-propoximetil-2-bencil-6-isopropilfenol, 4-etoximetil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-metoximetil-di-terc-butilfenol, 4-(2-ethylhexiloximetil)-2,6-di-terc-butilfenol y compuestos fenólicos impedidos análogos. Es un subconjunto preferido de 4-alcoximetil-2,6-dialquilfenoles estéricamente impedidos aquellos en que uno de los 15 grupos alquilo en orto es terc-butilo y el otro es metilo o, más preferiblemente, terc-butilo y en que el grupo alcoximetilo tiene un total de 9 átomos de carbono. Se prefiere particularmente 4-metoximetil-2-terc-butil-6-metilfenol.

- Los ejemplos no limitantes de 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifenoles estéricamente impedidos incluyen 4-hidroximetil-2,6-diisopropilfenol, 4-hidroximetil-2-terc-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-hidroximetil-2-terc-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2-terc-butil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2-ciclohexil-6-etylfenol, 4-hidroximetil-2-20 terc-butil-6-fenilfenol, 4-hidroximetil-2-bencil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-terc-butilfenol y compuestos fenólicos impedidos análogos. Es un subconjunto preferido de 4-hidroximetil-2,6-dialquilfenoles estéricamente impedidos aquellos en que uno de los grupos alquilo en orto es terc-butilo y el otro es metilo o, más preferiblemente, terc-butilo. Se prefiere particularmente 4-hidroximetil-2-terc-butil-6-metilfenol. En una realización ejemplar, (A) es 4-hidroximetil-2,6-di-terc-butilfenol.

- 25 Componente (B)
- En la presente invención, (B) se selecciona de entre pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiina, benzoditiina, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina y benzodioxina. Los anillos de dichos compuestos pueden estar sustituidos con uno o más grupos liberadores de electrones tales como grupos hidroxilo, mercapto, alcoxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino y/o hidrocarbilo a condición de que al menos un átomo de hidrógeno activado reemplazable permanezca en el anillo. Los ejemplos no limitantes de dichos compuestos sustituidos incluyen 2-metilpirrol, 2-etylpirrol, 2-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,3-dimetilpirazina, 2-etylpiridina, 2-metilimidazol, 2-metilfurano, 2-etylfurano, 2,3-dimetilfurano y 35 compuestos heterocíclicos alquilados similares (p.ej. C₁₋₁₂) de los tipos a los que se hace referencia anteriormente.

Componente (C)

- En los procesos descritos en la presente memoria, se usa un catalizador de alquilación para promover la reacción 40 entre (A) y (B), por tanto se hace referencia a veces a la reacción entre (A) y (B) como una reacción de alquilación en la presente memoria. El catalizador de la reacción de alquilación usado en la presente memoria puede seleccionarse de cualquier catalizador de alquilación conocido por promover la reacción de (A) y (B). En algunas realizaciones, (C) es preferiblemente un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico, un ácido arilsulfónico, un ácido alquilsulfónico o un ácido arilalquilsulfónico. Los ejemplos no limitantes de otros catalizadores de alquilación 45 adecuados incluyen, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, cloruro de aluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de trietilaluminio/hidrógeno, cloruro férrico, cloruro de cinc, tricloruro de antimonio, cloruro estánnico, trifluoruro de boro, zeolitas ácidas, arcillas ácidas y ácidos sulfónicos poliméricos tales como aquellos vendidos con el nombre Amberlyst®.

50 Componente (D)

- Los procesos de la presente invención se llevan a cabo en un medio de reacción líquido que puede ser el resultado de que uno de los reactantes siendo un líquido en las condiciones de la reacción de alquilación, o que puede ser el resultado del uso de un disolvente orgánico inerte. Los ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos que pueden 55 usarse 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 disolventes alcanos tales 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 disolventes 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-etilhexílico, alcohol octílico y otros alcanoles homólogos líquidos o de baja fusión, y uno o más éteres como dialquiléteres, tetrahidrofurano, dioxanos o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el disolvente es un disolvente hidrocarbonado. En realizaciones preferidas, (D) se usa en la práctica de la presente invención.

Condiciones de proceso

Los procesos descritos en la presente memoria se realizan a una o más temperaturas en el intervalo de entre 20 a 10 160 °C o mayor. En algunas realizaciones, los procesos de la presente invención se realizan a una o más temperaturas superiores a 40 °C, preferiblemente en el intervalo de entre 70 a 160 °C, o mayor. Los inventores de los mismos han descubierto que las temperaturas de reacción dentro de estos intervalos son más adecuadas para producir los productos de reacción de la presente invención. Además, los inventores de los mismos han descubierto que a temperaturas superiores, concretamente mayores de 40 °C, los procesos de la presente invención proceden 15 más rápidamente y por tanto puede alcanzarse la terminación en períodos de tiempo más cortos que los contemplados anteriormente. Por ejemplo, cuando se usa 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol como (A), la reacción tiende a iniciarse relativamente rápido a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) hasta que se ha consumido aproximadamente un equivalente del 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol. Despues de ello, la reacción tiende a proceder más lentamente y en consecuencia tiene que aplicarse una energía térmica adicional y/o emplearse un 20 catalizador adicional. Sin embargo, a temperaturas más altas, concretamente mayores de 40 °C, esta reacción procede más rápidamente y por tanto puede alcanzarse la terminación en períodos de tiempo más cortos.

Con los reactantes y/o disolventes de menor punto de ebullición, la reacción puede realizarse a presión, o la reacción puede realizarse en presencia de un condensador por refrigeración. En la mayoría de casos, la reacción da 25 como resultado la alquilación en un anillo rico en electrones activado. En algunos casos, la alquilación puede ocurrir en un átomo de nitrógeno.

En la práctica de la presente invención, los inventores de la misma han descubierto que al variar la relación molar relativa de (A) a (B), pueden producirse diversos productos de reacción macromoleculares, como se describen a 30 continuación, que encuentran uso como antioxidantes. En algunas realizaciones, (A) y (B) se usan a una relación molar de (B) a (A) en el intervalo de entre 1:1 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de entre 1:1 a 1:7, en algunas realizaciones, la relación molar de (B) a (A) está en el intervalo de entre 1:3 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de entre 1:3 a 1:7. En realizaciones preferidas, la relación molar de (B) a (A) puede ser cualquiera de entre 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.

35 La descripción anterior está dirigida a varias realizaciones de la presente invención. Los especialistas en la materia reconocerán que podrían concebirse otros medios, que sean igualmente efectivos, para llevar a cabo el espíritu de esta invención. Debería observarse también que las realizaciones preferidas de la presente invención contemplan que todos los intervalos discutidos en la presente memoria incluyan intervalos desde cualquier valor inferior a 40 cualquier valor superior.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la presente invención, pero no se pretende que sean limitantes de ninguna manera.

45 EJEMPLOS

Se analizó la efectividad antioxidante de los productos en los siguientes ejemplos mediante el uso de un procedimiento de prueba de oxidación estandarizado (norma ASTM D 6186) en que se somete un aceite lubricante que contiene una cantidad especificada de aditivo a oxidación en un recipiente resistente a la presión calentado a 50 una temperatura de 160 °C cargado con oxígeno a una presión elevada inicial de $34,47 \times 10^5$ Pa manométricos (500 psig). Cuanto más largo es el tiempo de inducción (OIT) antes de que ocurra una caída de presión, más estable es la composición.

EJEMPLO 1: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RELACIÓN 1:1):

55 Se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas con embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y condensador. Se disolvió tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en diclorometano (20 ml) y se añadió ácido sulfúrico (3 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,1 mol, 25 g) en diclorometano (50 ml) a temperatura ambiente y en incrementos pequeños. Siguió una reacción exotérmica

durante la adición del primer equivalente de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol, pero remitió cuando continuó la adición. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas. El análisis de RMN mostró la conversión completa de los materiales de partida. Se separó la fase ácida y se lavó la fase orgánica con agua (20 ml), hidróxido de sodio diluido hasta pH 7-8, agua (20 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente bajo presión reducida procuró un aceite viscoso que solidificó por reposo a temperatura ambiente, p.f., 54 °C. El análisis de HPLC mostró isómero monosustituido (13 %), isómero disustituido (18 %), isómero trisustituido (19 %), isómero tetrasustituido (32 %) e isómero pentasustituido (11 %). Además, se identificó un 6 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto. El tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 72 minutos a 0,25 % en peso, de 115 minutos a 0,50 % en peso y de 174 minutos a 0,75 % en peso de carga.

EJEMPLO 2: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RELACIÓN 1:2):

Se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas con embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y condensador. Se disolvió tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en diclorometano (20 ml) y se añadió ácido sulfúrico (3 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (0,2 mol, 50 g) en diclorometano (60 ml) a temperatura ambiente y en incrementos pequeños. Siguió una reacción exotérmica durante la adición del primer equivalente de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol, pero remitió cuando continuó la adición. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas. El análisis de RMN mostró la conversión completa de los materiales de partida. Se separó la fase ácida y se lavó la fase orgánica con agua (20 ml), hidróxido de sodio diluido hasta pH 7-8 (20 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente bajo presión reducida procuró un aceite viscoso que solidificó en reposo a temperatura ambiente. El sólido no tenía un punto de fusión claro, pero se volvía fluido a 70 °C. El análisis mostró isómero monosustituido (5 %), isómero disustituido (8 %), isómero trisustituido (13 %), isómero tetrasustituido (40 %) e isómero pentasustituido (20 %). Además, se identificó un 12 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto. El tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 68 minutos a 0,25 % en peso, de 114 minutos a 0,50 % en peso y de 169 minutos a 0,75 % en peso de carga.

EJEMPLO 3: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RELACIÓN 1:2,4):

Se usó el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque se usó una relación molar de tiofeno/2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol de 1:2,4. Se aisló un producto sólido de p.f. 71 °C. El análisis de HPLC mostró isómero monosustituido (1 %), isómero disustituido (4 %), isómero trisustituido (20 %), isómero tetrasustituido (59 %) e isómero pentasustituido (11 %). Además, se identificó un 4 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto. El tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 72 minutos a 0,25 % en peso, de 124 minutos a 0,50 % en peso y de 187 minutos a 0,75 % en peso de carga.

EJEMPLO 4: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RELACIÓN 1:3):

Se usó el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque se usó una relación molar de tiofeno/2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol de 1:3. Se aisló un producto sólido de p.f. 53 °C. El análisis de HPLC mostró isómero monosustituido (3 %), isómero disustituido (5 %), isómero trisustituido (13 %), isómero tetrasustituido (34 %) e isómero pentasustituido (28 %). Además, se identificó un 13 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto. El tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 72 minutos a 0,25 % en peso, de 124 minutos a 0,50 % en peso y de 187 minutos a 0,75 % en peso de carga.

EJEMPLO 5: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RELACIÓN 1:2) EN TOLUENO:

Se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas con embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y condensador. Se disolvió tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en tolueno (40 ml) y se añadió ácido sulfúrico (6 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (0,2 mol, 50 g) en tolueno (170 ml) a 50 °C durante 45 minutos. Se calentó la mezcla de reacción a 110 °C y se mantuvo a refluo durante 3 horas. El análisis de RMN mostró la conversión completa del material de partida. Se separó la fase ácida y se lavó la fase orgánica con agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido hasta pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente bajo presión reducida procuró un aceite viscoso que solidificó en reposo a temperatura ambiente. El análisis de HPLC mostró isómero monosustituido (21 %), isómero disustituido (34 %), isómero trisustituido (25 %), isómero tetrasustituido (9 %) e isómero pentasustituido (10 %). Además, se identificó un 10 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto. El tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 84 minutos a 0,25 % en peso, de 131 minutos a 0,50 %

en peso y de 184 minutos a 0,75 % en peso de carga.

EJEMPLO 6: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RELACIÓN 1:3) EN TOLUENO:

- 5 Se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas con embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y condensador. Se disolvió tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en tolueno (40 ml) y se añadió ácido sulfúrico (6 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,3 mol, 75 g) en tolueno (230 ml) a 50 °C durante 1 hora. Se calentó la mezcla de reacción a 110 °C y se mantuvo a refluo durante 3 horas. El análisis de RMN mostró la conversión completa del material de partida. Se separó la fase ácida y se lavó la
- 10 fase orgánica con agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido hasta pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente bajo presión reducida procuró un aceite viscoso que solidificó en reposo a temperatura ambiente. El análisis de HPLC mostró isómero monosustituido (7 %), isómero disustituido (21 %), isómero trisustituido (29 %), isómero tetrasustituido (19 %) e isómero pentasustituido (4 %). Además, se identificó un 16 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto.

15

EJEMPLO 7: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (SIN DISOLVENTE)

- Se añadió una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (5 g) en tiofeno (20 ml) a una mezcla agitada de ácido sulfúrico (0,5 ml al 80 %) y tiofeno (10 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante una noche. El análisis de RMN mostró la conversión completa del material de partida. Se retiró la
- 20 fase ácida, se diluyó la mezcla de reacción bruta con diclorometano (20 ml), se lavó con agua (10 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. Se retiró el disolvente bajo presión de aspiración seguida de destilación del exceso de tiofeno a 133,32 Pa-266,64 Pa (1-2 mmHg) y 60 °C. El producto era un aceite naranja a temperatura ambiente. El análisis de HPLC mostró producto monosustituido (>91 %) y producto disustituido (2 %). Además, se identificó un 25 6 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto.

EJEMPLO 8: TIOFENO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (SIN DISOLVENTE CON CATALIZADOR AMBERLYST®):

- 30 Se añadió Amberlyst® 35 a una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (15 g) en tiofeno (50 ml) y se calentó a refluo la mezcla resultante durante 23 horas. El análisis de RMN mostró la conversión completa del material de partida. Después de enfriar a temperatura ambiente, se filtró la mezcla de reacción y se concentró el filtrado como se describe en el ejemplo 7. El análisis de HPLC del aceite resultante mostró producto monosustituido (70 %), producto disustituido (21 %) y producto trisustituido (3 %). Además, se identificó un 6 % de productos con puente de metileno
- 35 y otros materiales oligoméricos en el producto. El tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 87 minutos a 0,25 % en peso, de 119 minutos a 0,50 % en peso y de 157 minutos a 0,75 % en peso de carga.

EJEMPLO 9: FURANO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RELACIÓN 1:3):

- 40 Se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas con embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y condensador. Se añadió una solución de furano (0,1 mol, 6,8 g) en diclorometano (20 ml) a una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,3 mol, 75 g) en diclorometano (200 ml) y ácido sulfúrico (3 ml al 80 %) a temperatura ambiente durante aproximadamente 10 minutos. Se agitó en primer lugar la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante una noche y se mantuvo a refluo durante 4 horas. El análisis de RMN mostró la
- 45 conversión completa del material de partida. Se separó la fase ácida y se lavó la fase orgánica con agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido hasta pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente bajo presión reducida procuró un aceite viscoso que solidificó en reposo a temperatura ambiente. El análisis de HPLC mostró isómero monosustituido (3 %) e isómero disustituido (15 %). Además, se identificó aproximadamente un 80 % de productos con puente de metileno y otros materiales oligoméricos en el producto. El
- 50 tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 57 minutos a 0,25 % en peso, de 69 minutos a 0,50 % en peso y de 78 minutos a 0,75 % en peso de carga.

EJEMPLO 10: FURANO Y 2,6-DI-TERC-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (SIN DISOLVENTE)

- 55 Se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas con embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y condensador. Se añadió una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (25 g) en furano (100 l) a una mezcla agitada de furano (50 ml) y ácido sulfúrico (5 ml al 80 %) en 15 minutos. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas. Se filtró entonces a través de un lecho corto de Celite y se concentró el filtrado bajo presión reducida. Se disolvió el residuo oleoso en hexanos (60 ml), se lavó la solución resultante con

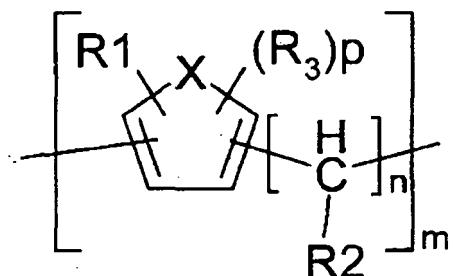
agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido hasta pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente bajo presión reducida procuró un aceite viscoso que solidificó en reposo a temperatura ambiente. El análisis de HPLC mostró isómero monosustituido como producto mayoritario (91 %). El tiempo de inhibición de la oxidación medido por PDSC a 160 °C era de 53 minutos a 0,25 % en peso, de 63 minutos a 0,50 %
5 en peso y de 69 minutos a 0,75 % en peso de carga.

REIVINDICACIONES

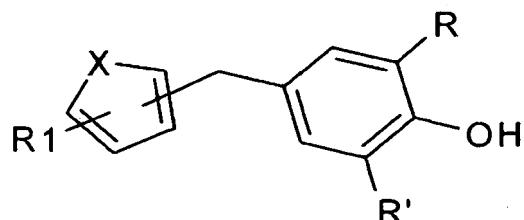
1. Un producto de reacción macromolecular que comprende
- 5 (a) uno o más de
- 10 i) compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
ii) compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
iii) compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
iv) compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; o
v) compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; y
- (b) uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metíleno sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo,
- 15 donde dichos compuestos heterocíclicos se seleccionan de entre pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiina, benzoditiina, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina o benzodioxina, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, mercapto, alcoxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino y/o hidrocarbilo C₁₋₁₂.
- 20 2. Un producto de reacción macromolecular que comprende
- (a)
- 25 i) menos de un 10 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
ii) menos de un 25 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
iii) más de un 15 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; más de un 40 % en peso de al menos iv) uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
- 30 v) uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; o combinaciones de iv) y v); y
- (b) uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metíleno sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
- 35 donde todos los % en peso están basados en el peso total del producto de reacción macromolecular, y dicho producto de reacción macromolecular es líquido a temperatura ambiente o un sólido que funde a menos de 100 °C; donde dichos compuestos heterocíclicos se seleccionan de entre pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiina, benzoditiina, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina o benzodioxina, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, mercapto, alcoxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino y/o hidrocarbilo C₁₋₁₂.
- 40 3. El producto de reacción macromolecular según la reivindicación 2, donde dicho producto de reacción macromolecular comprende
- (a)
- 45 i) menos de un 5 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
ii) menos de un 15 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
iii) en el intervalo de entre 15 a 40 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
- 50 iv) en el intervalo de entre 10 a 70 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
- 55 v) en el intervalo de entre 5 a 45 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo; y
- (b) en el intervalo de entre 1 a 15 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos con puente de

metileno sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo,
donde todos los % en peso están basados en el peso total del producto de reacción macromolecular.

4. El producto de reacción macromolecular según la reivindicación 2, donde dicho producto de reacción macromolecular comprende uno o más compuestos representados por la siguiente fórmula general, fórmula I:

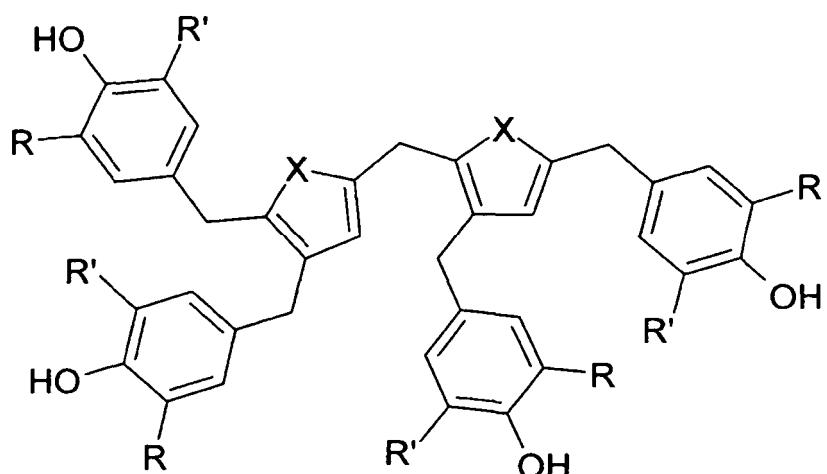


10 donde X es azufre, oxígeno o nitrógeno, R₂ es H, R₃ es 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxibencilo, R₁ es H o hidrocarbilo, n es 0 o 1, p es 1, y m es 1 cuando n= 0 y m es 2 a 10 cuando n= 1, y dicho producto de reacción macromolecular comprende uno o más compuestos representados por la fórmula general, fórmula III:



15 donde X es azufre, oxígeno o nitrógeno, R₁ es H o hidrocarbilo, R' es H o hidrocarbilo y R es H o hidrocarbilo.

5. El producto de reacción macromolecular según la reivindicación 2, donde dicho producto de reacción macromolecular comprende uno o más compuestos representados por la fórmula V:



donde cada X es independientemente azufre u oxígeno; y cada R y R' son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo.

6. El producto de reacción macromolecular según la reivindicación 4, donde R₁ es H.
- 5 7. Una composición que comprende:
 - (a) uno o más materiales orgánicos que son susceptibles de oxidación en presencia de aire u oxígeno seleccionados de entre al menos un aceite de viscosidad lubricante seleccionado de entre el grupo I, II y III de aceites minerales, polialfaolefinas, ésteres sintéticos, aceites derivados de gas a líquido, aceites de base biológica, aceites de motor de combustión interna, lubricantes ferroviarios y marinos, aceites de motor de gas natural, aceites de turbina de gas, aceites de turbina de vapor, aceites de turbina de aviación, aceites contra herrumbre y oxidación, fluidos hidráulicos, fluidos de compresor, aceites deslizantes, aceites de temple, fluidos de transmisión manual y automática, aceites de engranajes y grasas;
 - 15 (b) un producto antioxidante que contiene:
 - (i) menos de un 10 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
 - (ii) menos de un 20 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
 - 20 (iii) en el intervalo de entre 15 a 40 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
 - (iv) en el intervalo de entre 10 a 70 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
 - 25 (v) en el intervalo de entre 5 a 45 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo;
 - (vi) en el intervalo de entre 1 a 15 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metileno sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo,
- 30 donde todos los % en peso están basados en el peso total del producto de reacción macromolecular; donde dichos compuestos heterocíclicos se seleccionan de entre pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiina, benzodiitina, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina o benzodioxina, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, mercapto, alcoxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino y/o hidrocarbilo C₁₋₁₂;
- 35 (c) uno o más dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos para presión extrema, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la herrumbre, modificadores de la fricción, desactivadores metálicos, agentes lubricantes, depresores del punto de fluencia, agentes antidetonantes, agentes anticongelantes, modificadores del índice de viscosidad, emulsionantes, demulsificantes, agentes dilatadores de sellos, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, otros antioxidantes o estabilizantes, diluyentes, disolventes, fluidos portadores, dialquilditiofosfato de cinc, al menos un antioxidante fenólico impedido convencional, al menos un antioxidante de difenilamina alquilado convencional, al menos un compuesto organomolibdénico, al menos una difenilamina alquilada y al menos un compuesto organomolibdénico, al menos un aditivo antidesgaste o para presión extrema exento de fósforo, al menos un dispersante que contiene molibdeno o que contiene boro, al menos un compuesto organoborado, al menos un compuesto organoborado y al menos una difenilamina alquilada convencional, al menos un antioxidante sulfurado, aditivo para PE (presión extrema) o aditivo antidesgaste, al menos una difenilamina alquilada convencional junto con al menos (i) un antioxidante sulfurado, (ii) un aditivo para PE, (iii) un aditivo antidesgaste y (iv) un compuesto organoborado.
- 45 8. La composición según la reivindicación 7, donde b) y c) se combinan con al menos uno o más aceites en forma de concentrado, donde dicho concentrado contiene en el intervalo de entre 5 a 95 % en peso de a) y un aceite diluyente.