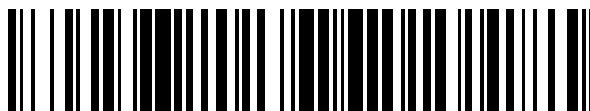


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 779**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 213/08</b>	(2006.01)	<b>C07C 39/16</b>	(2006.01)
<b>C07D 307/42</b>	(2006.01)	<b>C10M 149/14</b>	(2006.01)
<b>C07D 333/16</b>	(2006.01)	<b>C10M 159/12</b>	(2006.01)
<b>C07D 333/18</b>	(2006.01)	<b>C08K 5/18</b>	(2006.01)
<b>C07C 215/74</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/13</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/3415</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/47</b>	(2006.01)		
<b>C10M 129/20</b>	(2006.01)		
<b>C10M 135/34</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2007 E 13171810 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2662351**

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:

**01.07.2016**

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 2 575 779 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 los productos del petróleo, los polímeros sintéticos y las sustancias elastoméricas, y a procesos para preparar dichos productos de reacción.

**Antecedentes de la invención**

Es bien sabido que una amplia diversidad de materiales orgánicos es susceptible de degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, especialmente a temperaturas elevadas. Dichos materiales orgánicos incluyen, por ejemplo, las gasolinas, los combustibles de gasóleo, los combustibles de quemador, los combustibles de turbina de gas y de reactor, los líquidos de transmisión automática, los aceites de engranajes, los aceites lubricantes de motor, los polímeros termoplásticos, la goma 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 la oxidación efectivos (también conocidos como antioxidantes). Además, la técnica se beneficia en gran medida si se proporciona una tecnología de proceso nueva y altamente efectiva para producir inhibidores de la oxidación efectivos conocidos.

La Patente de los EE.UU. n.º 3,673,091 desvela la formación de inhibidores de la oxidación mediante la reacción entre alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencílico y arilaminas, carbazol, fenazinas o acridinas. Desafortunadamente, el producto de reacción resultante es una mezcla compleja que contiene grandes cantidades de material de partida amina sin reaccionar y en el que los productos deseados se forman con bajos rendimientos.

De forma similar al documento US 3 673 091 A, el documento US 3 812 152 A también desvela compuestos heterocíclicos sustituidos tales como compuestos de dibenzofurano y dibenzotiofeno sustituidos con, por ejemplo, grupos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo. Adicionalmente, Decodts et al., Tetrahedron, vol. 26, n.º 13, páginas 3313 a 3328, 1 de enero de 1970; XP 002430528) desvelan la alcoilación de derivados de indol con hidroximetil-, aminometil- y halometil-fenol.

**Sumario de la invención**

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

La invención proporciona una mezcla de productos de reacción macromoleculares formada reuniendo componentes que comprenden:

(A) un 4-alcoximetil-2,6-dihidro-carbilfenol estéricamente impedido o un 4-hidroxi-metil-2,6-dihidrocarbilfenol estéricamente impedido, en los que los grupos hidrocarbilo individuales en las posiciones orto contienen cada uno de 1 a 12 átomos de carbono estando el número total de átomos de carbono en la posición orto en el intervalo de 4 a 18 átomos de carbono;

(B) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico o bicíclico en el que:

a) el grupo monocíclico del compuesto monocíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno, y

b) al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, o dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno,

opcionalmente los anillos de dichos compuestos están sustituidos con uno o más grupos liberadores de electrones a condición de que al menos un átomo de hidrógeno activado reemplazable permanezca en el anillo;

(C) un catalizador de alquilación, y

(D) opcionalmente, un disolvente orgánico.

Adicionalmente la invención proporciona un proceso para la producción de productos de reacción macromoleculares que comprende reunir los componentes que comprenden:

- 5 (A) un 4-alcóximetil-2,6-dihidro-carbilfenol estéricamente impedido o un 4-hidroxi-metil-2,6-dihidrocarbilfenol estéricamente impedido, en los que los grupos hidrocarbilo individuales en las posiciones orto contienen cada uno de 1 a 12 átomos de carbono estando el número total de átomos de carbono en la posición orto en el intervalo de 4 a 18 átomos de carbono;
- (B) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico o bicíclico en el que:

- 10 a) el grupo monocíclico del compuesto monocíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno, y
- 15 b) al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, o dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno,

- 20 opcionalmente los anillos de dichos compuestos están sustituidos con uno o más grupos liberadores de electrones a condición de que al menos un átomo de hidrógeno activado reemplazable permanezca en el anillo;
- (C) un catalizador de alquilación, y
- (D) opcionalmente, un disolvente orgánico.

- 25 y alquilar el al menos un compuesto heterocíclico que forma una mezcla de productos de reacción entre al menos un componente de (A) y al menos un componente de (B), con co-formación de al menos un alcohol, ROH, en el que RO corresponde al grupo alcoxi, o agua.

- 30 La invención también proporciona el uso de dichas mezclas de productos de reacción macromoleculares como antioxidantes en materiales orgánicos susceptibles a la degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno.

- Son productos antioxidantes macromoleculares preferidos de la presente invención compuestos que son líquidos a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) o sólidos que funden a menos de 100 °C, preferentemente 60 °C, y que son capaces de disolverse en disolventes orgánicos habituales y especialmente en disolventes hidrocarbonados líquidos. Además, en muchos casos, estos productos tienen una mayor solubilidad en lubricantes tales como, por ejemplo, un aceite de base que consiste en un 50 % en volumen de 100 Neutral de alto índice de viscosidad y un 50 % en volumen de 250 Neutral de alto índice de viscosidad tal como se hace referencia en la Patente de los EE.UU. n.º 3,673,091.

- 40 Es otro aspecto más de la presente invención la provisión de nuevas formulaciones antioxidantes especialmente adaptadas para su 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 el presente documento.

- 45 Los aspectos, características y realizaciones de la presente invención anteriores, y otros, resultarán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

### Descripción detallada de la invención

- 50 Productos de reacción de la presente invención

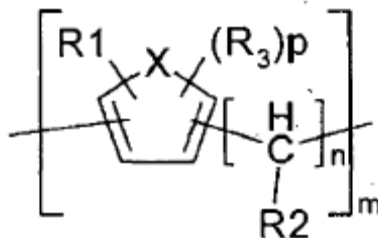
- Como se ha señalado anteriormente, los productos de reacción macromoleculares de la presente invención son útiles como antioxidantes; por tanto, estos productos de reacción macromoleculares a veces se denominan en el presente documento como compuestos heterocíclicos alquilados, productos antioxidantes, composiciones antioxidantes macromoleculares o inhibidores de la oxidación macromoleculares por simplicidad. Como se ha indicado anteriormente, son productos 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, preferentemente 60 °C, y que son capaces de disolverse en disolventes orgánicos habituales y, especialmente, en disolventes hidrocarbonados líquidos. Además, en muchos casos estos productos tienen una mayor solubilidad en lubricantes tales como, por ejemplo, un aceite de base que consiste en un 50 % en volumen de 100 Neutral de alto índice de viscosidad y un 50 % en volumen de 250 Neutral de alto índice de viscosidad tal como se hace referencia en la Patente de los EE.UU. n.º 3,673,091.

- 65 Los productos antioxidantes de la presente invención comprenden normalmente uno o más compuestos heterocíclicos sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxiibencilo y uno o más grupos heterocíclicos

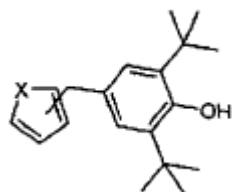
sustituídos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxilbencilo y que tienen un puente de metileno. El compuesto heterocíclico alquilado comprende normalmente uno o más i) compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxi-bencilo; ii) compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxi-bencilo; iii) compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxi-bencilo; iv) compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxi-bencilo; v) compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxi-bencilo; y vi) uno o más compuestos heterocíclicos con puentes metileno sustituidos con uno o más, en algunas realizaciones en el intervalo de 1 a 12, grupos 3,5-di-hidrocarbil-4-hidroxi-bencilo. Se prefiere que los 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-hidroxi-bencilo, sobre la base del 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-hidroxi-bencilo, sobre la misma base. En otras realizaciones más, los productos antioxidantes de la presente invención contienen un 25 % en peso o menos de compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo y compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, sobre 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-hidroxi-bencilo, en otras realizaciones, más de un 40 % en peso de compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo y compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, todos sobre la base del peso total del producto antioxidante. En las realizaciones anteriores, los productos antioxidantes de la presente invención contienen, en el intervalo del 1 al 20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 15 % en peso, y mucho más preferentemente en el intervalo del 1 al 10 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metileno sustituidos con uno o más grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo 4-hidroxi-bencilo, todos sobre la base del peso total del producto antioxidante.

En algunas realizaciones, los productos antioxidantes de la presente invención pueden describirse como que comprenden: i) menos de un 10 % en peso, preferentemente menos de un 5 % en peso, más preferentemente menos de un 1 % en peso de compuestos heterocíclicos sustituidos con un grupo 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, todos sobre la base del peso total del producto antioxidante; ii) menos de un 20 % en peso, preferentemente menos de un 15 % en peso, más preferentemente menos de un 10 % en peso, de compuestos heterocíclicos sustituidos con dos grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, todos sobre la base del peso total del producto antioxidante; iii) en el intervalo del 15 al 40 % en peso, preferentemente en el intervalo del 15 al 30 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 10 al 20 % en peso, de compuestos heterocíclicos sustituidos con tres grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, sobre la misma base; iv) en el intervalo del 10 al 70 % en peso, preferentemente en el intervalo del 15 al 65 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 20 al 60 % en peso, de compuestos heterocíclicos sustituidos con cuatro grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, sobre la misma base; v) en el intervalo del 5 al 45 % en peso, preferentemente en el intervalo del 8 al 40 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 10 al 35 % en peso, de compuestos heterocíclicos sustituidos con cinco grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, sobre la misma base y vi) en el intervalo del 1 al 15 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 10 % en peso, de uno o más compuestos heterocíclicos con puente de metileno sustituidos con uno o más, en algunas realizaciones en el intervalo de 1 a 12, grupos 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo, todos sobre la base del peso total del producto antioxidante.

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



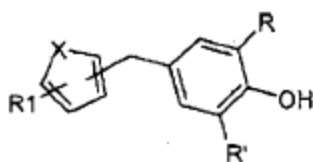
en la que X es azufre, oxígeno o nitrógeno,  $R_2$  es H,  $R_3$  es 3,5-dihidrocarbil-4-hidroxi-bencilo,  $R_1$  es H o hidrocarbilo, n es un número entero en el intervalo de 0 a 1, p es un número entero en el intervalo de 1 a 10, y m es 1 cuando n = 0 y m es un número entero en el intervalo de 2 a 10 cuando n = 1. En algunas realizaciones,  $R_1$  es H, n = 0, m = 1 y p = 1 y los productos de reacción de la presente invención pueden representarse por la Fórmula II:



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

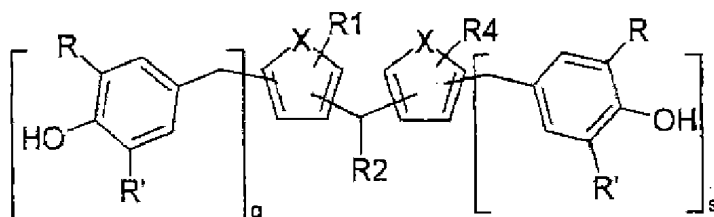
5 Como puede entenderse fácilmente cuando se analiza el grado de alquilación de los compuestos heterocíclicos en los productos de reacción de la presente invención, los inventores de la presente invención hacen referencia al valor "p". Por ejemplo, si el producto de reacción se representa por la Fórmula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

10

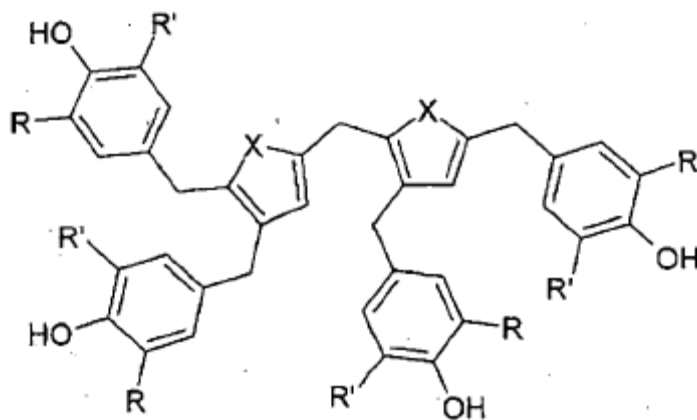


En la Fórmula III, R y R' son independientemente H o hidrocarbilo, y R1 y X son como se han descrito anteriormente.

15 En algunas realizaciones, las composiciones antioxidantes macromoleculares de la presente invención contienen uno o más, preferentemente dos o más, compuestos representados por la siguiente Fórmula general IV:



20 en la que R, R', R1, R2 y R4 son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, q y s son números enteros y  $q + s = p$ , y X es como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, un compuesto tetraalquilado con puente de metileno representado por la Fórmula IV puede representarse por la Fórmula V:



25 Es también obvio para el experto en la materia que el patrón de sustitución que se muestra en las Fórmulas II, III, IV y V es solo para la representación visual, y las sustituciones alquílicas y fenólicas pueden producirse en todos los sitios activos disponibles en la molécula heterocíclica. El experto en la materia reconocerá también que, en el caso de los 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.

30

Los productos antioxidantes de la presente invención, tales como los descritos anteriormente, tienen preferentemente puntos de ebullición a presión atmosférica de al menos aproximadamente 175 °C.

#### Uso de los productos de reacción de la presente invención

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

Las composiciones de aditivo de la presente invención constituyen otro modo de proteger dicho material orgánico frente al deterioro oxidativo prematuro en presencia de aire u oxígeno. Por tanto, cuando se adaptan para su uso  
15 como aditivo en aceites, uno o más productos de reacción de la presente invención pueden diluirse o disolverse parcialmente en un aceite de base o aceite de proceso, o pueden mezclarse con otros componentes que se usan habitualmente en una amplia diversidad de lubricantes. Los ejemplos de aceites base que pueden usarse incluyen aceites minerales del grupo I, II y III, polialfaolefinas, ésteres sintéticos, aceites derivados de gas a líquido y aceites de base biológica. Los ejemplos de otros aditivos que pueden usarse para producir mezclas aditivas lubricantes  
20 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 del óxido, modificadores de la fricción, depresores del punto de fluencia, modificadores del índice de viscosidad, emulsionantes, desemulsionantes, agentes dilatadores de sellos, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, neutralizantes de ácidos, desactivadores de metales y otros antioxidantes o estabilizantes. Pueden usarse  
25 combinaciones de uno o más de estos componentes para producir mezclas aditivas con uno o más de los productos de reacción de la presente invención. También pueden formarse composiciones de aditivo para su 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 vapor, aceites de turbina de aviación, aceites contra la corrosión y la oxidación, fluidos hidráulicos, fluidos compresores, aceites deslizantes, aceites atemperantes, fluidos de transmisión manual y automática, aceites de engranajes, grasas, etc. mediante la mezcla de uno o más de los productos de reacción de la  
30 presente invención con un diluyente, disolvente o fluido portador y/o uno o más de otros aditivos adecuados. Las composiciones de aditivo de la presente invención adaptadas para su uso en aceites pueden contener en el intervalo del 5 al 95 % en peso, dependiendo del número y tipo de los demás componentes de la mezcla, sobre la base del peso total de la composición de aditivo. Los aceites lubricantes terminados de la presente invención contendrán una cantidad antioxidante de un producto de la presente invención, cantidad que normalmente es de al menos un 0,1 % en peso, preferentemente al menos un 1 % en peso y más preferentemente al menos un 3 % en peso, sobre la base del peso total del aceite lubricante terminado. Dependiendo del tipo de servicio para el que se destine el aceite de viscosidad lubricante, la cantidad de producto de la presente invención mezclada en el mismo como aditivo único o como composición de aditivo que contiene uno o más de otros componentes, será normalmente de no más del 15 %  
40 en peso, sobre la misma base.

El aceite lubricante utilizado en estas realizaciones de la presente invención puede ser mineral, sintético o una mezcla de aceites lubricantes minerales y/o sintéticos. Estos aceites son aceites industriales o de lubricación del cárter del cigüeñal típicos para turbinas de gas o vapor, fluidos de transmisión o hidráulicos, motores de combustión  
45 interna de encendido por chispa y de encendido por compresión, por ejemplo motores de gas natural, motores de automóviles y camiones, motores de gasóleo 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 lubricantes destilados o residuales, tales como, por ejemplo, base lubricante de alta viscosidad, o mezclas de los aceites para proporcionar un aceite de base terminado de las propiedades deseadas. Los aceites de base sintéticos utilizados 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 de base típico tiene una viscosidad de 2 a 15 cSt y preferentemente de 2,5 a 11 cSt a 100 °C.

55 Las composiciones de aditivo adaptadas para su uso en la formación de composiciones de combustible líquido de la presente invención (por ejemplo, gasolinas, combustibles de gasóleo, combustibles de reactor, combustibles de motor de turbina de gas, etc.) pueden formarse mezclando con los mismos o proporcionando a los mismos una cantidad antioxidante de uno o más de los productos de reacción de la presente invención en forma de una composición de aditivo de la presente invención, que comprende al menos un nuevo compuesto de la presente  
60 invención junto con uno o más de otros aditivos, tales como detergentes, fluidos portadores, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, 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 mezclas de ambos tipos de materiales. La cantidad de estas nuevas composiciones en una mezcla de aditivos de la presente invención puede  
65 variar del 5 al 95 % en peso, sobre la base del peso total de la combinación aditiva, dependiendo del tipo y el número de los demás componentes en la combinación.

Las composiciones de combustible líquidas de la presente invención se forman normalmente mezclando una cantidad antioxidante de al menos uno de los productos de reacción de la presente invención con el combustible, ya sea como una composición de un solo aditivo (es decir, que no contiene ningún otro tipo de aditivo de combustible) o como un concentrado de aditivos compuesto de al menos uno de los productos de reacción de la presente invención  
 5 junto con al menos otro tipo de aditivo de combustible. Los concentrados de aditivos de la presente invención pueden contener, por tanto, el intervalo del 5 al 95 % en peso de al menos uno de los productos de reacción de la presente invención, siendo el resto hasta el 100 % en peso uno o más de otros aditivos y, opcionalmente, un diluyente, disolvente o fluido portador, todos sobre la base del peso total del concentrado de aditivos. Las composiciones de combustible terminadas contienen normalmente una cantidad antioxidante en el intervalo del  
 10 0,0001 al 0,1 % en peso, y preferentemente en el intervalo del 0,001 al 0,05 % en peso de al menos uno de los productos de reacción de la presente invención, todos sobre la base del peso total de la composición de combustible terminada.

Se entenderá por supuesto que al mezclar uno o más de los productos de reacción de la presente invención con un combustible o aceite sustrato líquido, los productos de reacción de la presente invención pueden no existir ya con exactamente la misma composición y forma en que estaban tras la adición a dicho combustible o aceite sustrato. Por ejemplo, pueden interactuar 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 combustible o lubricante terminado posee propiedades antioxidantes debido a la adición al mismo de uno o  
 20 más de los productos de reacción de la presente invención, la posibilidad de dichas transformaciones tras la dilución en el sustrato no importa. Lo que importa con arreglo a la presente invención es que lo que sea 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", "en", etc. con referencia a al menos uno de los productos de reacción de la presente invención, hacen referencia al al menos uno de los productos de reacción de la presente invención como existían justo antes de combinarse o mezclarse con cualquier combustible o aceite de base líquidos o y/o con cualquier otro componente.  
 25

Se entenderá también que la cantidad de productos de reacción de la presente invención en un lubricante terminado variará dependiendo del tipo de lubricante, de la identidad del uno o más productos de reacción de la presente invención que se usen y del nivel deseado de rendimiento requerido. Por ejemplo, en un aceite de turbina, los niveles de producto o productos de reacción de la presente invención varían con frecuencia del 0,05 al 1,0 % en peso, sobre la base del peso total del aceite de turbina terminado. Sin embargo, en un aceite de motor, los niveles varían normalmente del 0,2 al 2 % en peso, sobre la base del peso total del aceite de motor. En aceites de motor bajos en fósforo, los niveles pueden variar del 0,3 al 3 % en peso, sobre la base del peso total del aceite de motor bajo en fósforo. En aceites de motor exentos de fósforo, los niveles pueden ser tan altos como el 4 o el 5 % en peso, sobre la base del peso total del aceite de motor exento 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 usan apropiadamente, los productos de reacción de la presente invención sirven como composiciones antioxidantes. Por tanto, la presente invención también proporciona nuevos métodos mejorados de reducción de la oxidación, reducción del aumento de viscosidad y de la polimerización, reducción de la formación de ácido y retención de la basicidad lubricante (TAN y TBN), reducción de la formación de barniz y de depósitos, reducción de la fricción y el desgaste, reducción de la dependencia de ZDDP y fósforo para el control de la oxidación y de los depósitos, extendiendo la vida útil de todos los lubricantes mencionados anteriormente, y reducción de los cambios de aceite y del mantenimiento de vehículo. En cada uno de dichos métodos, se utiliza como lubricante una composición lubricante de la presente invención que comprende un aceite de viscosidad lubricante con el que se ha mezclado una cantidad antioxidante de al menos un nuevo producto de la presente invención. Es otro método más de la presente invención un método de mejora de la estabilidad ante la oxidación de un aceite lubricante, en el que dicho método comprende mezclar con un aceite lubricante una cantidad mejoradora de la estabilidad ante la oxidación de al menos un producto de reacción de la presente invención. De este modo, se mejora significativamente la estabilidad del aceite ante la oxidación, en comparación con el mismo aceite excepto por que está desprovisto de un producto de reacción de la presente invención.  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50

Un ejemplo de una composición de aceite de motor de la presente invención se forma mezclando conjuntamente componentes que comprenden:  
 55

- Detergente: del 0,5 al 5,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen normalmente del 25 al 90 % en peso de aceite diluyente;
- Dispersante: del 1,0 al 10,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen normalmente del 25 al 90 % en peso de aceite diluyente;
- 60 • Dialquiltiofosfato de cinc (ZDDP): del 0,1 al 1,5 % en peso como componente puro (prefiriéndose las cantidades menores);
- Modificador de la viscosidad como componente opcional: del 1,0 al 15,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen normalmente del 5 al 50 % en peso de aceite diluyente;
- 65 • Antioxidante o antioxidantes adicionales como uno o más componentes opcionales adicionales: del 0,01 al 1,0 % en peso como componente puro o concentrado. Los concentrados contienen normalmente del 25 al 90 % en

peso de aceite diluyente;

- Aditivos adicionales como uno o más componentes opcionales utilizados en cantidades suficientes para proporcionar la función pretendida del aditivo o aditivos: uno o más modificadores de la fricción, aditivos antidesgaste complementarios, agentes antiespumantes, agentes dilatadores de sellos, emulsionantes, desactivadores de metales y/o inhibidores del óxido;
- Al menos un producto de la presente invención: 0,1-2,5 % en peso, con el resto hasta el 100 % compuesto por uno o más aceites de base.

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

Se proporcionan también por la presente invención nuevas composiciones compuestas por al menos un producto de reacción de la presente invención combinado con:

- 1) al menos un antioxidante fenólico impedido convencional
- 2) al menos un antioxidante de difenilamina alquilada convencional
- 3) al menos un compuesto organomolibdénico
- 4) al menos una difenilamina alquilada y al menos un compuesto organomolibdénico
- 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 de base o aceite de proceso.

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 cualesquiera o más de 1)-11).

#### Procesos para formar los productos de la invención

Las mezclas de productos de reacción macromoleculares de la presente invención se forman reuniendo componentes que comprenden:

(A) un 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbiflenol estéricamente impedido, preferentemente un 4-alcoximetil-2,6-dialquilfenol estéricamente impedido y, más preferentemente, un 4-alcoximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol en el que el grupo alcoximetilo es etoximetilo o metoximetilo, y aún más preferentemente 4-metoximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol; o un 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbiflenol estéricamente impedido, preferentemente un 4-hidroximetil-2,6-dialquilfenol estéricamente impedido y más preferentemente un 4-hidroximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol y;

(B) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico o bicíclico en el que:

a) el grupo monocíclico del compuesto monocíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno, y

b) al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, o dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno,

opcionalmente los anillos de dichos compuestos están sustituidos con uno o más grupos liberadores de electrones a condición de que al menos un átomo de hidrógeno activado reemplazable permanezca en el anillo;

(C) un catalizador de alquilación, y

(D) opcionalmente, un disolvente orgánico.

de manera que dicho al menos un compuesto heterocíclico se alquila para formar una mezcla de productos de reacción entre al menos un componente de (A) y al menos un componente de (B), con co-formación de al menos un alcohol, ROH, donde RO corresponde al grupo alcoxilo o agua. Pueden usarse diversas proporciones relativas de



(A) y (B), por lo que hay un exceso molar de (A) respecto a (B). En realizaciones preferidas, (A) y (B) se usan en una relación molar de (A) a (B) en el intervalo de 1:1 a 10:1, más preferentemente de 1:1 a aproximadamente 7:1.

#### Componente (A)

5 El 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbiflenol o 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbiflenol estéricamente impedido utilizado como reactivo para producir los productos antioxidantes de la presente invención puede ser cualquiera de un grupo relativamente grande de compuestos. Los grupos hidrocarbilo en las posiciones orto respecto al átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo pueden ser cualquier grupo hidrocarbonado univalente a condición de que la sustitución  
10 resultante en las posiciones 2 y 6 proporcione impedimento estérico al grupo hidroxilo. Normalmente, se necesita un total de al menos 4 o 5 átomos de carbono en las posiciones orto para conseguir el impedimento estérico. Entre los grupos hidrocarbilo adecuados que pueden estar en posiciones orto están el alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquilalquilo, arilo y aralquilo, en los que los restos cíclicos, ya sea saturados o insaturados, pueden estar, a su vez, sustituidos con alquilo. Los grupos alquilo y alquenilo pueden ser lineales o ramificados. Los  
15 grupos hidrocarbilo individuales en las posiciones orto contienen cada uno en el intervalo de 1 a 12 átomos de carbono, estando el número total de átomos de carbono en posiciones orto en el intervalo de 4 a 18 átomos de carbono, y preferentemente en el intervalo de 8 a 16 átomos de carbono. Se prefieren 4-alcoximetilfenoles en los que 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 preferentemente hasta 6 átomos de carbono. Se  
20 prefieren los fenoles impedidos con 4-alcoximetilo en los que el grupo alcoxi es etoxi, y más preferentemente donde el grupo alcoxi es metoxi. La ramificación de los grupos alquilo o alquenilo puede producirse en cualquier sitio del grupo alquilo o alquenilo, incluyendo en el átomo de carbono  $\alpha$  de un grupo alquilo secundario tal como isopropilo o *sec*-butilo, o en posiciones más distantes tales como en la posición  $\beta$  en 2-etilhexilo. Además, puede haber cualquier número de ramificaciones en el grupo alquilo o alquenilo tales como, por ejemplo, las cuatro ramificaciones en un  
25 grupo 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

Los ejemplos no limitantes de 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbiflenoles 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, 4-4-hexiloximetil-2-ciclohexil-6-etilfenol, 4-  
30 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-etilhexiloximetil)-2,6-di-*terc*-butilfenol y compuestos fenólicos impedidos análogos. Un subconjunto preferido de 4-alcoximetil-2,6-dialquilfenoles estéricamente impedidos son aquellos en los que uno de los grupos alquilo en orto es *terc*-butilo y el otro es metilo o, más preferentemente, *terc*-butilo y en los que el grupo alcoximetilo tiene un total de 9 átomos de carbono. Se prefiere particularmente 4-metoximetil-2-*terc*-butil-6-  
35 metilfenol. En una realización a modo de ejemplo, (A) es 4-metoximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol.

Los ejemplos no limitantes de 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbiflenoles estéricamente impedidos incluyen 4-hidroximetil-2,6-diisopropilfenol, 4-hidroximetil-2-*terc*-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol, 4-  
40 hidroximetil-2-*terc*-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2-*terc*-butil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2-ciclohexil-6-etilfenol, 4-hidroximetil-2-*terc*-butil-6-fenilfenol, 4-hidroximetil-2-bencil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol y compuestos fenólicos impedidos análogos. Un subconjunto preferido de 4-hidroximetil-2,6-dialquilfenoles estéricamente impedidos son aquellos en los que uno de los grupos alquilo en orto es *terc*-butilo y el otro es metilo o, más preferentemente, *terc*-butilo. Se prefiere particularmente 4-hidroximetil-2-*terc*-butil-6-metilfenol. En una  
45 realización a modo de ejemplo, (A) es 4-hidroximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol.

#### Componente (B)

(B) se selecciona entre compuestos heterocíclicos que son compuestos monocíclicos o bicíclicos en los que el grupo monocíclico o al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está completamente conjugado y tiene  
50 como único heteroátomo o únicos heteroátomos, (i) un átomo de nitrógeno, o un átomo de azufre, o un átomo de oxígeno, (ii) un azufre y un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, o dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno en el anillo totalmente conjugado. Los ejemplos no limitantes de dichos compuestos incluyen pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiína, benzoditiína, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol,  
55 furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina, benzodioxina. Los anillos de dichos compuestos pueden estar sustituidos con grupos que liberan uno o más electrones tales como grupos hidroxilo, mercapto, alcoxi, 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-etilpirrol, 2-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,3-dimetilpirazina, 2-etilpiridina, 2-metilimidazol, 2-metilfurano, 2-  
60 etilfurano, 2,3-dimetilfurano y compuestos heterocíclicos alquilados (por ejemplo, C<sub>1-12</sub>) similares de los tipos preferidos anteriores.

(B) puede seleccionarse entre:

65 (B1) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico, bicíclico en el que el grupo cíclico del compuesto monocíclico o al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está totalmente

conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno, en el que cada uno de (B1) (a) tiene al menos un átomo de hidrógeno reemplazable en un anillo del mismo, (b) está sustituido con uno o más grupos alquilo de cadena ramificada que tienen cada uno en el intervalo de 3 a 24 átomos de carbono y preferentemente, en el intervalo de 4 a 12 átomos de carbono, y (c) opcionalmente, tiene una o más cadenas laterales alquilo que tienen cada una en el intervalo de 1 a 3 átomos de carbono.

En algunas realizaciones (B) puede seleccionarse entre: (B2) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico, bicíclico en el que el grupo cíclico del compuesto monocíclico o al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno;

en el que (B2) tiene (a) al menos un átomo de hidrógeno reemplazable en un anillo del mismo, y (b) opcionalmente, una o más cadenas laterales alquilo que tienen cada una en el intervalo de 1 a 2 átomos de carbono.

### 20 Componente (C)

En los procesos descritos en el presente documento, se usa un catalizador de alquilación para promover la reacción entre (A) y (B), por tanto a veces se hace referencia a la reacción entre (A) y (B) como una reacción de alquilación en el presente documento. El catalizador de la reacción de alquilación utilizado en el presente documento puede seleccionarse entre cualquier catalizador de alquilación conocido por promover la reacción de (A) y (B). En algunas realizaciones, (C) es preferentemente 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 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 los que se comercializan con el nombre Amberlyst®.

### 35 Componente (D)

Los procesos de la presente invención se realizan en un medio de reacción líquido que puede ser el resultado de que uno de los reactivos sea 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 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 los disolventes de alcano 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 un alcohol o una mezcla de alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, alcohol tri-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol isobutílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol octílico y otros alcoholes homólogos líquidos o de bajo punto de fusión, y uno o más éteres como dialquileteres, tetrahydrofurano, dioxano 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.

### 50 Condiciones del proceso

Los procesos descritos en el presente documento se realizan a una o más temperaturas en el intervalo de 20 a 160 °C o superior. En algunas realizaciones, los procesos de la presente invención se realizan a una o más temperaturas superiores a 40 °C, preferentemente en el intervalo de 70 a 160 °C, o superior. Los inventores de la presente invención 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 la presente invención han descubierto que a temperaturas superiores, concretamente mayores de 40 °C, los procesos de la presente invención transcurren más rápidamente y, por tanto, la finalización puede alcanzarse en periodos de tiempo más cortos que los considerados 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-metoximetilfenol. Después de ello, la reacción tiende a transcurrir más lentamente y en consecuencia es necesario aplicar una energía térmica adicional y/o emplear un catalizador adicional. Sin embargo, a temperaturas superiores, es decir, mayores de 40 °C, esta reacción transcurre más rápidamente y por tanto la finalización puede alcanzarse en periodos de tiempo más cortos.

65 Con reactivos 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 como

resultado la alquilación en un anillo activado rico en electrones. En algunos casos, la alquilación puede producirse en un átomo de nitrógeno.

5 En la práctica de la presente invención, los inventores de la presente invención han descubierto que mediante la variación de la relación molar relativa de (A) a (B), pueden producirse diversos productos de reacción macromoleculares, como se describen a continuación, que encuentran un uso como antioxidantes. En algunas realizaciones, (A) y (B) se usan en una relación molar de (B) a (A) en el intervalo de 1:1 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1:7, en algunas realizaciones, la relación molar de (B) a (A) está en el intervalo de 1:3 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 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.

15 La descripción anterior se refiere a varias realizaciones de la presente invención. Los expertos en la materia reconocerán que podrían concebirse otros medios, que sean igualmente efectivos, para realizar el espíritu de la presente invención. Debería señalarse también que las realizaciones preferidas de la presente invención consideran que todos los intervalos analizados en el presente documento incluyen los intervalos de cualquier valor inferior a cualquier valor superior.

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

### Ejemplos

25 La efectividad antioxidante de los productos de los siguientes ejemplos se analizó mediante el uso de un procedimiento de ensayo de oxidación normalizado (norma ASTM D 6186) en el que un aceite lubricante que contiene una cantidad especificada de un aditivo se somete a oxidación en un recipiente resistente a la presión calentado a 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 (TDI) antes de que se produzca una caída de presión, más estable es la composición.

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

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 tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en diclorometano (20 ml) y se añadió ácido sulfúrico (3 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (0,1 mol, 25 g) en diclorometano (50 ml) se añadió 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. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. El análisis por RMN mostró la conversión completa de los materiales de partida. La fase ácida se separó y la fase orgánica se lavó con agua (20 ml), hidróxido de sodio diluido a pH 7-8, agua (20 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida proporcionó un aceite viscoso que solidificó después del reposo a temperatura ambiente, p.f. 54 °C. El análisis por 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 mediante CDBP @ 160 °C fue de 72 minutos al 0,25 % en % en peso, de 115 minutos al 0,50 % en % en peso y de 174 minutos al 0,75 % en % en peso de carga.

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

50 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 tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en diclorometano (20 ml) y se añadió ácido sulfúrico (3 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (0,2 mol, 50 g) en diclorometano (60 ml) se añadió 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. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. El análisis por RMN mostró la conversión completa de los materiales de partida. La fase ácida se separó y la fase orgánica se lavó con agua (20 ml), hidróxido de sodio diluido a pH 7-8 (20 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida proporcionó un aceite viscoso que solidificó después del reposo a temperatura ambiente. El sólido no tenía un punto de fusión claro, pero se volvió fluido a 70 °C. El análisis por HPLC 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 mediante CDBP @ 160 °C fue de 68 minutos al 0,25 % en % en peso, de 114 minutos al 0,50 % en % en peso y de 169 minutos al 0,75 % en % en peso de carga.

65

**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 por 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 mediante CDBP @ 160 °C fue de 72 minutos al 0,25 % en % en peso, de 124 minutos al 0,50 % en % en peso y de 187 minutos al 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 por 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 mediante CDBP @ 160 °C fue de 72 minutos al 0,25 % en % en peso, de 124 minutos al 0,50 % en % en peso y de 187 minutos al 0,75 % en peso de carga.

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

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 tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en tolueno (40 ml) y se añadió ácido sulfúrico (6 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (0,2 mol, 50 g) en tolueno (170 ml) se añadió a 50 °C durante 45 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 110 °C y se calentó a reflujo durante 3 horas. El análisis por RMN mostró la conversión completa del material de partida. La fase ácida se separó y la fase orgánica se lavó con agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido a pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida proporcionó un aceite viscoso que solidificó después del reposo a temperatura ambiente. El análisis por 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 mediante CDBP @ 160 °C fue de 84 minutos al 0,25 % en % en peso, de 131 minutos al 0,50 % en % en peso y de 184 minutos al 0,75 % en peso de carga.

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

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 tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) en tolueno (40 ml) y se añadió ácido sulfúrico (6 ml al 80 %) a temperatura ambiente. Una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (0,3 mol, 75 g) en tolueno (230 ml) se añadió a 50 °C durante 1 hora. La mezcla de reacción se calentó a 110 °C y se calentó a reflujo durante 3 horas. El análisis por RMN mostró la conversión completa del material de partida. La fase ácida se separó y la fase orgánica se lavó con agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido a pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida proporcionó un aceite viscoso que solidificó después del reposo a temperatura ambiente. El análisis por 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.

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

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

A una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (15 g) en tiofeno (50 ml) se le añadió Amberlyst® 35 y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 23 horas. El análisis por RMN mostró la conversión completa del material de partida. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró como se ha descrito en el ejemplo 7. El análisis por 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 y otros materiales oligoméricos en el producto. El tiempo de inhibición de la oxidación medido mediante CDBP @ 160 °C fue de 87 minutos al 0,25 % en % en peso, de 119 minutos al 0,50 % en % en peso y de 157 minutos al 0,75 % en peso de carga.

5

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

Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con un embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y un condensador. Una solución de furano (0,1 mol, 6,8 g) en diclorometano (20 ml) se añadió 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. La mezcla de reacción se agitó primero a temperatura ambiente durante una noche y se calentó a reflujo durante 4 horas. El análisis por RMN mostró la conversión completa del material de partida. La fase ácida se separó y la fase orgánica se lavó con agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido a pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida proporcionó un aceite viscoso que solidificó después del reposo a temperatura ambiente. El análisis por 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 tiempo de inhibición de la oxidación medido mediante CDBP @ 160 °C fue de 57 minutos al 0,25 % en % en peso, de 69 minutos al 0,50 % en % en peso y de 78 minutos al 0,75 % en peso de carga.

10

15

20

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

Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con un embudo de adición, agitador magnético, sonda de temperatura y un condensador. Una solución de 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol (25 g) en furano (100 L) se añadió a una mezcla agitada de furano (50 ml) y ácido sulfúrico (5 ml al 80 %) en 15 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Después, se filtró a través de un lecho corto de Celite y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo oleoso se disolvió en hexanos (60 ml) y la solución resultante se lavó con agua (30 ml), hidróxido de sodio diluido a pH 7-8, agua (30 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida proporcionó un aceite viscoso que solidificó después del reposo a temperatura ambiente. El análisis por HPLC mostró isómero monosustituido como producto mayoritario (91 %). El tiempo de inhibición de la oxidación medido mediante CDBP @ 160 °C fue de 53 minutos al 0,25 % en % en peso, de 63 minutos al 0,50 % en % en peso y de 69 minutos al 0,75 % en peso de carga.

25

30

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de productos de reacción macromoleculares formada reuniendo componentes que comprenden:

5 (A) un 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifenol estéricamente impedido o un 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifenol estéricamente impedido, en los que los grupos hidrocarbilo individuales en las posiciones orto contienen cada uno de 1 a 12 átomos de carbono estando el número total de átomos de carbono en la posición orto en el intervalo de 4 a 18 átomos de carbono;

10 (B) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico o bicíclico en el que:

15 a) el grupo monocíclico del compuesto monocíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno, y

20 b) al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, o dos átomos de azufre, o dos átomos de oxígeno,

opcionalmente los anillos de dichos compuestos están sustituidos con uno o más grupos liberadores de electrones a condición de que al menos un átomo de hidrógeno activado reemplazable permanezca en el anillo;

25 (C) un catalizador de alquilación, y

(D) opcionalmente, un disolvente orgánico.

2. La mezcla de productos de reacción macromoleculares de la reivindicación 1, en la que dicho 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbifenol o 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifenol es 4-hidroximetil-2-terc-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-metoximetil-2-terc-butil-6-metilfenol o 4-metoximetil-2,6-di-terc-butilfenol.

30 3. La mezcla de productos de reacción macromoleculares de la reivindicación 1 o 2, en la que dicho compuesto heterocíclico es pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiína, benzoditiína, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol, e isotiazol, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina o benzodioxina.

35 4. La mezcla de productos de reacción macromoleculares de la reivindicación 3, en la que dicho compuesto heterocíclico es tiofeno o furano.

5. La mezcla de productos de reacción macromoleculares de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que una relación molar de (B) a (A) utilizada en la reacción varía en un rango desde 1:1 a 1:10.

40 6. Proceso para la producción de productos de reacción macromoleculares que comprende reunir componentes que comprenden:

45 (A) un 4-alcoximetil-2,6-dihidro-carbifenol estéricamente impedido o un 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifenol estéricamente impedido, en los que los grupos hidrocarbilo individuales en las posiciones orto contienen cada uno de 1 a 12 átomos de carbono estando el número total de átomos de carbono en la posición orto en el intervalo de 4 a 18 átomos de carbono;

(B) al menos un compuesto heterocíclico que es un compuesto monocíclico o bicíclico en el que:

50 a) el grupo monocíclico del compuesto monocíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, dos átomos de azufre o dos átomos de oxígeno, y

55 b) al menos uno de los grupos cíclicos del compuesto bicíclico está totalmente conjugado y tiene como único heteroátomo 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 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno, o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, o (iii) dos átomos de nitrógeno, o dos átomos de azufre, o dos átomos de oxígeno,

60 opcionalmente los anillos de dichos compuestos están sustituidos con uno o más grupos liberadores de electrones a condición de que al menos un átomo de hidrógeno activado reemplazable permanezca en el anillo;

(C) un catalizador de alquilación, y

(D) opcionalmente, un disolvente orgánico,

65

y alquilar el al menos un compuesto heterocíclico formando una mezcla de productos de reacción entre al menos un componente de (A) y al menos un componente de (B), con co-formación de al menos un alcohol, ROH, donde RO corresponde al grupo alcoxi, o agua.

- 5 7. El proceso de la reivindicación 6, en el que dicho 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbiflenol o 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbiflenol es 4-hidroximetil-2-terc-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-metoximetil-2-terc-butil-6-metilfenol o 4-metoximetil-2,6-di-terc-butilfenol.
- 10 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que dicho compuesto heterocíclico es pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, pirazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, ditiína, benzoditiína, indol, quinolina, oxazol, isoxazol, tiazol, e isotiazol, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina o benzodioxina.
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que dicho compuesto heterocíclico es tiofeno o furano.
- 15 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que una relación molar de (B) a (A) utilizada en la reacción varía en un rango desde 1:1 a 1:10.
11. Uso de la mezcla de productos de reacción macromoleculares de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 como antioxidantes en materiales orgánicos susceptibles de degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno.