

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 996**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/2383** (2006.01) **C07C 217/58** (2006.01)

**C10L 1/233** (2006.01) **C08K 5/3437** (2006.01)

**C10L 1/238** (2006.01)

**C10L 1/222** (2006.01)

**C10L 10/18** (2006.01)

**C10L 1/24** (2006.01)

**C10M 133/48** (2006.01)

**C08G 61/12** (2006.01)

**C10M 149/12** (2006.01)

**C10M 159/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2007** **E 10180585 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018** **EP 2267104**

54 Título: **Uso de compuestos fenólicos polinucleares como dispersantes**

30 Prioridad:

**27.02.2006 EP 06003970**

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

**26.06.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LANGE, ARNO;  
MACH, HELMUT;  
RATH, HANS PETER y  
POSSELT, DIETMAR**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 673 996 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

Uso de compuestos fenólicos polinucleares como dispersantes

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos fenólicos polinucleares especiales como dispersantes para impedir depósitos en el sistema de combustible y/o sistema de combustión de turbinas. Además, la presente invención se refiere a una composición de bencina y una composición de combustible diésel, que contienen estos compuestos fenólicos polinucleares.

10 Las propiedades mecánicas, químicas y/o estéticas del material orgánico no vivo, por ejemplo, de plásticos y lacas, pero también de productos de aceite mineral y combustibles, empeoran, de manera conocida, mediante la acción de la luz, oxígeno y calor. Este empeoramiento se manifiesta habitualmente como amarilleo, decoloración, formación de fisuras o fragilidad del material. Ya se conocen estabilizantes o composiciones de estabilizante con los que se puede lograr una mejor protección contra un menoscabo de este tipo del material orgánico por la luz, oxígeno y calor.

15 De este modo, en el documento WO 05/073152 (1) se describen 2-alkuil-poliisobutenilfenoles y sus aductos de Mannich como antioxidantes para estabilizar el material orgánico inanimado contra la acción de la luz, oxígeno y calor. Como materiales que van a estabilizarse se mencionan también combustibles tales como bencinas, combustibles diésel y combustibles para turbinas, así como composiciones lubricantes. En los combustibles para turbinas, estos 2-alkuil-poliisobutenil-fenoles y sus aductos de Mannich provocan una mejora de la termoestabilidad, así como una reducción de los depósitos en el circuito de combustible y el sistema de combustión de las turbinas.

20 El documento WO 03/106595 (2) divulga también, además de derivados de ácido succínico sustituidos con hidrocarbilo y ésteres de polialquenciltiofosfonato, aductos de Mannich a partir de fenoles sustituidos con hidrocarbilo, un aldehído y una amina como aditivos para combustibles para turbinas (*jet fuels*) para mejorar la termoestabilidad, así como para reducir los sedimentos.

25 Las tetrahidrobenzoxazinas con un núcleo de benceno son conocidas como aditivos para composiciones de combustible y composiciones de lubricante. De este modo, los documentos WO 01/25293 (3) y WO 01/25294 (4) divulgan tetrahidrobenzoxazinas de este tipo con restos de cadena larga tales como restos de poliisobutenilo que se encuentran como sustituyentes en el núcleo de benceno, como detergentes de bencina que limpian las válvulas y mantienen las válvulas. Estas tetrahidrobenzoxazinas se obtienen de acuerdo con los procedimientos de producción mencionados en (3) y (4) como mezclas con los correspondientes aductos de Mannich de cadena abierta del fenol subyacente y también se emplean así en las bencinas.

30 En Journal of Polymer Science, Parte A, Polymer Chemistry, Vol. 31, páginas 1941-1958 (5), D. Jamois, M. Tessier y E. Maréchal describen procedimientos de preparación de poliisobuten-b-polietilenaminas que son adecuadas como dispersantes de lodos en aceites de motores. Entre los compuestos preparados por estos autores, figuran entre otros también compuestos fenólicos bicíclicos que están unidos a través de las posiciones orto respectivas de los dos núcleos de fenol mediante un puente  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})-\text{CH}_2-$ .

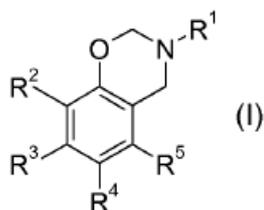
35 Del documento US 6 323 270 B1 (6) se conocen oligómeros o polímeros de tetrahidrobenzoxazinas que pueden portar en el átomo de nitrógeno y/o en el núcleo de benceno grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o grupos arilo, grupos alquilarilo o grupos arilalquilo con en cada caso 6 a 20 átomos de carbono como sustituyentes. No se indica la estructura química exacta de los oligómeros o polímeros de tetrahidrobenzoxazina de este tipo. Estos oligómeros o polímeros de tetrahidrobenzoxazina son apropiados para la producción de forros de frenos para aviones, artículos de cerámica, materiales de embalaje, recubrimientos, adhesivos y materiales compuestos.

40 En el documento JP 2003-255 487 A (7) se divulgan compuestos fenólicos polinucleares poliméricos que están enlazados a través de las posiciones orto de los núcleos de fenol en cada caso a través de puentes de  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{alquil } \text{C}_1-\text{C}_{25})-\text{CH}_2$  o  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{fenil})-\text{CH}_2-$ . También los núcleos de fenol en sí mismos pueden estar sustituidos con restos alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$ . El número de núcleos de fenol en las moléculas poliméricas se indica con 2 a 1002. Como ejemplos concretos de los restos alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  que aparecen, se mencionan metilo, etilo, butilo, octilo y dodecilo. Los sustituyentes que presentan una distribución oligomérica o polimérica no son mencionados. Estos compuestos fenólicos polinucleares poliméricos se recomiendan como material para la generación de imágenes de termografía.

En el sector de los productos de aceite mineral y de los combustibles existe la necesidad de dispersantes para impedir depósitos en el circuito de combustible y en el sistema de combustión.

50 Por lo tanto, el objetivo consistía en proporcionar dispersantes para el sector de los productos de aceite mineral y de los combustibles con un efecto mejorado.

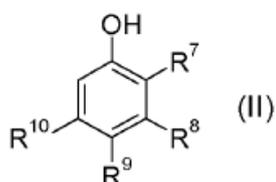
Por consiguiente, se descubrió el uso de compuestos fenólicos polinucleares con hasta 20 núcleos de benceno por molécula, que pueden obtenerse mediante reacción de una tetrahidrobenzoxazina de fórmula general I



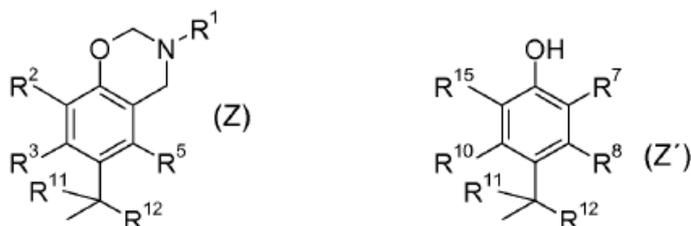
en la que el sustituyente  $R^1$  designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ ,

donde  $R^6$  designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , y

- 5 En la que los sustituyentes  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ , donde  $R^6$  tiene el significado mencionado anteriormente, con uno o varios de los fenoles iguales o distintos de fórmula general II



- 10 en la que los sustituyentes  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ , donde  $R^6$  tiene el significado mencionado anteriormente,
- 15 y/o con una o varias de las tetrahydrobenzoxazinas iguales o distintas de fórmula general I, donde el sustituyente  $R^4$  puede representar también un resto de fórmula Z y el sustituyente  $R^9$  también puede representar un resto de fórmula Z'



- 20 en las que los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^{10}$  tienen los significados mencionados anteriormente, el sustituyente  $R^7$  también puede ser un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I, el sustituyente  $R^{15}$  representa hidrógeno o un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I y los sustituyentes  $R^{11}$  y  $R^{12}$  pueden ser iguales o distintos y designan hidrógeno o un resto alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ ,

- 25 y en la que los sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  o  $R^3$  y  $R^4$  o  $R^4$  y  $R^5$  con la subestructura unida al núcleo de benceno  $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$  pueden formar también un segundo anillo de tetrahydrooxazina o los sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  y  $R^4$  y  $R^5$  con las subestructuras unidas al núcleo de benceno  $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$  y  $-O-CH_2-NR^{14}-CH_2-$  pueden formar también un segundo y un tercer anillo de tetrahydrooxazina, donde  $R^{13}$  y  $R^{14}$  significan independientemente entre sí restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ ,

donde  $R^6$  tiene el significado mencionado anteriormente,

- 30 con la condición de que al menos uno de los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{13}$  o  $R^{14}$  presente de 13 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{13}$  o  $R^{14}$ , cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono,

como dispersantes para impedir depósitos en el sistema de combustible y/o sistema de combustión de turbinas.

- 35 La particularidad estructural de los compuestos fenólicos que van a usarse de acuerdo con la invención es que contienen al menos un resto hidrocarbilo de cadena larga con 13 a 3000 átomos de carbono como uno de los

sustituyentes  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{13}$  o  $R^{14}$ , que proceden de las tetrahydrobenzoxazinas I o los fenoles II empleados. En una forma de realización preferida, este resto hidrocarbilo de cadena larga con 13 a 3000 átomos de carbono es un resto poliisobutenilo. El resto hidrocarbilo de cadena larga mencionado, en otra forma de realización puede significar también un Resto alquilo o alqueno  $C_{16}$  a  $C_{20}$ . En particular, este resto hidrocarbilo de cadena larga, que es preferentemente un resto poliisobutenilo, está en un anillo de oxazina o en un núcleo de benceno en posición orto o preferentemente en posición para con respecto al grupo hidroxilo fenólico, es decir aparece como sustituyente  $R^1$  o  $R^2$  o  $R^4$  o  $R^7$  o  $R^9$  o  $R^{13}$  o  $R^{14}$ . Este resto hidrocarbilo de cadena larga, que es preferentemente un resto poliisobutenilo, comprende preferentemente de 21 a 3000 o preferentemente de 21 a 1000, en particular de 26 a 3000 o en particular de 26 a 500, principalmente de 30 a 3000 o principalmente de 30 a 250 átomos de carbono. En el caso de los restos poliisobutenilo, estos presentan pesos moleculares promedio en número  $M_n$  de 183 a 42.000, preferentemente de 500 a 15.000, en particular de 700 a 7000, principalmente de 900 a 3000, de manera muy especialmente preferente de 900 a 1100.

Como restos alquilo o alqueno  $C_{16}$  a  $C_{20}$  son adecuados convenientemente los restos de alcoholes grasos saturados o insaturados correspondientes con 16 a 20 átomos de carbono. En particular se mencionan en este caso n-hexadecilo (palmitilo), n-octadecilo (estearilo), n-eicosilo, oleilo, linolilo y linolenilo, que aparecen de acuerdo con su existencia natural principalmente como mezclas técnicas entre sí.

El resto hidrocarbilo de cadena larga mencionado con 13 a 3000 átomos de carbono puede estar representado en los compuestos fenólicos polinucleares también varias veces, por ejemplo dos veces o tres veces. En una forma de realización preferida aparecen uno o dos restos poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número respectivo  $M_n$  de 183 a 42.000 en la molécula como sustituyente  $R^1$  y/o  $R^2$  y/o  $R^4$  y/o  $R^7$  y/o  $R^9$  y/o  $R^{13}$  y/o  $R^{14}$ .

Los sustituyentes restantes del grupo  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{13}$  o  $R^{14}$ , que no representan sustituyentes con 13 a 3000 átomos de carbono o representan restos poliisobutenilo con pesos moleculares promedio en número  $M_n$  de 183 a 42.000, designan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o, cuando representan restos hidrocarbilo, principalmente restos hidrocarbilo de cadena corta con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, principalmente de 1 a 8, de manera muy especialmente preferente restos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  lineales o ramificados. Ejemplos típicos de los últimos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo y terc-butilo. En este sentido se prefieren muy especialmente restos metilo y restos terc-butilo.

Los compuestos fenólicos polinucleares que van a emplearse preferentemente de acuerdo con la invención tetrahydrobenzoxazinas I son también aquellos en los que los sustituyentes  $R^2$  y/o  $R^4$  y/o  $R^7$  y/o  $R^9$  que proceden de las tetrahydrobenzoxazinas I o los fenoles II empleados, cuando representan restos hidrocarbilo de cadena corta, designan restos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  lineales o ramificados, en particular restos metilo y/o restos terc-butilo. Los patrones de sustitución de este tipo se tienen en cuenta naturalmente solo en el caso de las tetrahydrobenzoxazinas I con, en total, uno o dos sistemas de anillo de tetrahydrooxazina.

En el resto de fórmula Z o Z', los sustituyentes  $R^{11}$  y  $R^{12}$  designan preferentemente hidrógeno y/o restos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  lineales o ramificados, en particular restos metilo. Los compuestos I y II con un resto Z o Z', en el que  $R^{11} = R^{12} =$  metilo, se derivan de bisfenol A [2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano]. Debido a la preparación, los compuestos I con un resto Z y los compuestos I con el resto Z' correspondiente pueden encontrarse también como mezclas.

Por restos hidrocarbilo con 1 a 3000 o de 13 a 3000 átomos de carbono para los sustituyentes  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{13}$  y  $R^{14}$  se entenderán en este caso restos hidrocarburo puros de cualquier estructura, que según la definición también pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ . Un resto hidrocarbilo típico interrumpido por una agrupación  $NR^6$  se deriva de 3-(dimetilamino)-propilamina. En particular son restos hidrocarbilo los restos alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, alquenilarilo o arilalquilo.

En el caso de las interrupciones del restos hidrocarbilo por agrupaciones  $NR^6$  se expresan también aquellos restos en los que en el extremo de las agrupaciones  $NR^6$  está insertado formalmente un enlace C-H, es decir, por ejemplo sustituyentes  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{13}$  o  $R^{14}$  con un grupo terminal  $NH_2$ . Los restos hidrocarbilo de este tipo se derivan por ejemplo de poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc., en las que uno de los átomos de nitrógeno terminales representa el átomo de N en el anillo de oxazina.

La expresión "alquilo" comprende grupos alquilo lineales y ramificados. Ejemplos de grupos alquilo son además de los restos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo y terc-butilo ya mencionados anteriormente, en particular también n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetil-butilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo (miristilo), n-hexadecilo (palmitilo), n-octadecilo (estearilo), y n-eicosilo.

Ejemplos de restos alqueno son vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, oleilo, linolilo y linolenilo.

Ejemplos de restos cicloalquilo son grupos cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>7</sub> tales como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo, que pueden estar sustituidos también con grupos alquilo, por ejemplo restos metilo.

La expresión "arilo" comprende restos hidrocarburo aromáticos mononucleares, binucleares, trinucleares y de más núcleos. Estos restos arilo pueden portar, en el caso de una sustitución con por ejemplo los restos alquilo y/o alqueno mencionados anteriormente en restos alquilarilo o alquenoarilo también 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 1, 2 o 3 sustituyentes. Ejemplos típicos son fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluoroenilo, antracenoilo, fenantrenilo, naftacenoilo y estirilo. Un Ejemplo típico de un resto arilalquilo es bencilo.

Si el resto hidrocarburo de cadena larga con 13 a 3000 átomos de carbono es un resto poliisobutenilo, puede basarse en principio en cualquier poliisobuteno habitual y comercialmente disponible, que se introduce de manera adecuada en la síntesis de las tetrahidrobenzoxazinas I. Un poliisobuteno de este tipo tiene un peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> de al menos 183. Se prefieren poliisobutenos con un peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> en el intervalo de 183 a 42.000, de manera especialmente preferente de 500 a 15.000, principalmente de 700 a 7000, en particular de 900 a 3000 y de manera muy especialmente preferente de 900 a 1100. Bajo el término "poliisobuteno" se engloban en el sentido de la presente invención también isobutenos oligoméricos tales como isobuteno dímero, trímero, tetrámero, pentámero, hexámero y heptámero.

Preferentemente los restos poliisobutenilo incorporados en los compuestos fenólicos polinucleares usados de acuerdo con la invención se derivan del denominado poliisobuteno "reactivo". Los poliisobutenos reactivos se diferencian de los poliisobutenos convencionales por el contenido en dobles enlaces dispuestos de manera terminal, es decir en dobles enlaces de vinilideno [-CH-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>] (α-olefina) o dobles enlaces de vinilo [-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (β-olefina). De este modo, los poliisobutenos reactivos contienen al menos el 50 % en moles de dobles enlaces dispuestos de forma terminal, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno. Se prefieren especialmente poliisobutenos con al menos el 60 % en moles y en particular con al menos el 80 % en moles de dobles enlaces dispuestos de forma terminal, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno. Además, los restos poliisobutenilo esencialmente homopoliméricos presentan estructuras poliméricas unitarias. Por estos se entienden en el contexto de la presente invención aquellos sistemas de poliisobuteno que estén formados al menos al 85 % en peso, preferentemente al menos al 90 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 95 % en peso y en particular al menos al 99 % en peso por unidades de isobuteno de la unidad de repetición [-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Otra característica preferida de los poliisobutenos, que pueden basarse en los compuestos fenólicos polinucleares usados de acuerdo con la invención, es que están terminados al menos al 15 % en peso, en particular al menos al 50 % en peso, principalmente al menos al 80 % en peso con un grupo terc-butilo [-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Además los poliisobutenos que sirven preferentemente como base para las tetrahidrobenzoxazinas I o los fenoles II usados como material de partida para los compuestos fenólicos polinucleares usados de acuerdo con la invención presentan preferentemente un índice de polidispersidad (PDI) de 1,05 a 10, preferentemente de 1,05 a 3,0, en particular de 1,05 a 2,0. Por polidispersidad se entiende el cociente del peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> y peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> (PDI = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>). En una forma de realización preferida, el índice de polidispersidad medio PDI para los restos poliisobutenilo en los compuestos fenólicos polinucleares asciende como máximo a 5 veces, preferentemente como máximo a 3 veces, en particular como máximo a 2 veces, principalmente como máximo a 1,5 veces, el índice de polidispersidad medio PDI para los restos poliisobutenilo en las tetrahidrobenzoxazinas I y/o los fenoles II subyacentes.

Por poliisobutenos que sirven preferentemente como base para las tetrahidrobenzoxazinas I o los fenoles II se entienden en el sentido de la presente invención también todos los polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización catiónica, que contienen incorporados por polimerización preferentemente al menos el 60 % en peso de isobuteno, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en peso, principalmente al menos el 90 % en peso y en particular al menos el 95 % en peso de isobuteno. Además, los poliisobutenos pueden contener isómeros de buteno adicionales tales como 1- o 2-buteno así como distintos monómeros olefinicamente insaturados de los mismos, que pueden copolimerizarse con isobuteno en condiciones de polimerización catiónica.

Como sustancias empleadas de isobuteno para la preparación de poliisobutenos, que pueden servir como base para las tetrahidrobenzoxazinas I o los fenoles II, son adecuados por consiguiente tanto isobuteno en sí como corrientes de hidrocarburo C<sub>4</sub> que contienen isobuteno, por ejemplo refinados de C<sub>4</sub>, cortes de C<sub>4</sub> de la deshidrogenación de isobuteno, cortes de C<sub>4</sub> de craqueadores de vapor, craqueadores de FCC (FCC: *Fluid Catalyzed Cracking*), siempre que estén principalmente libres de 1,3-butadieno contenido en los mismos. Corrientes de hidrocarburo C<sub>4</sub> especialmente adecuadas contienen, por regla general, menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm de butadieno. En el caso del uso de cortes de C<sub>4</sub> como material empleado, los hidrocarburos distintos de isobuteno adoptan el papel de un disolvente inerte.

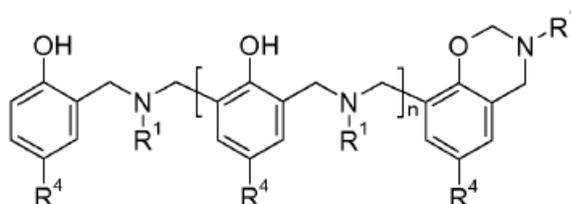
Como monómeros copolimerizables con isobuteno se tienen en cuenta compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y a-metilestireno, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-estirenos tales como 2-, 3- y 4-metilestireno, así como 4-terc-butilestireno, isoolefinas con 5 a 10 átomos de C tales como 2-metilbuteno-1, 2-metilpenteno-1, 2-metilhexeno-1, 2-etilpenteno-1, 2-etilhexeno-1 y 2-propilhepteno-1.

Poliisobutenos típicos, que pueden servir como base para las tetrahidrobenzoxazinas I o los fenoles II, son por ejemplo las marcas Glissopal® de BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo Glissopal 550, Glissopal 1000 y Glissopal 2300, así como las marcas Oppanol® de BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo Oppanol B10, B12 y B15.

Además de los restos poliisobutenilo pueden aparecer como restos hidrocarbilo de cadena larga también aquellos que se derivan de oligómeros o polímeros de olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> y que presentan de media de 13 a 3000 átomos de carbono. Los restos hidrocarbilo de este tipo, en la mayoría de los casos polidispersados, con distribución polimérica, son por ejemplo aquellos que se derivan de etileno, propileno, buteno, estireno, metilestireno, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 o dodeceno-1. Pueden ser restos de homo- o copolímero. Su peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> asciende al menos a 183, su índice de polidispersidad PDI asciende habitualmente a de 1,05 a 10. En el caso de restos de bajo peso molecular con M<sub>n</sub> de 183 a aproximadamente 500 pueden encontrarse también de forma monodispersada.

En una forma de realización preferida, los compuestos fenólicos polinucleares usados de acuerdo con la invención presentan un peso molecular medio M<sub>n</sub> de 411 a 25.000. De este modo por ejemplo el peso molecular M<sub>n</sub> de 411 representa el representante más pequeño de los compuestos fenólicos polinucleares en el contexto de la presente invención, en concreto bis-(orto- o para-hidroxibencil)-tridecilamina. Intervalos especialmente preferidos para M<sub>n</sub> son de 523 a 25.000 o de 523 a 17.000, en particular de 593 a 25.000 o de 593 a 10.000, principalmente de 649 a 25.000 o de 649 a 5000.

Ejemplos de compuestos fenólicos polinucleares típicos en el sentido de la presente invención son los siguientes, designando "PIB" un resto poliisobutenilo derivado de un poliisobuteno altamente reactivo (M<sub>n</sub> 1000):



20

(IIIa) n = 0, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = H  
 (IIIb) n = 0, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = PIB  
 (IIIc) n = 0, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = terc-butilo

25

(III d) n = 1, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = H  
 (III e) n = 1, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = PIB  
 (III f) n = 1, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = terc-butilo

(III g) n = 2, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = H  
 (III h) n = 2, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = PIB  
 (III i) n = 2, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = terc-butilo

30

(III j) n = 3, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = H  
 (III k) n = 3, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = PIB  
 (III l) n = 3, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = terc-butilo

35

(III m) n = 4, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = H  
 (III n) n = 4, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = PIB  
 (III o) n = 4, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = terc-butilo

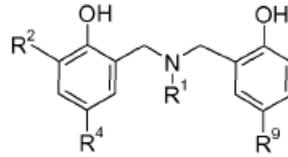
(III p) n = 5, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = H  
 (III q) n = 5, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = PIB  
 (III r) n = 5, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = terc-butilo

40

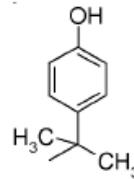
(III s) n = 6, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = H  
 (III t) n = 6, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = PIB  
 (III u) n = 6, R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>4</sup> = terc-butilo

45

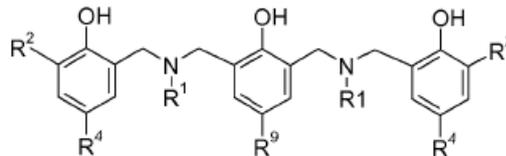
(III v) n = 1, R<sup>1</sup> = metilo,  
 1 resto R<sup>4</sup> = PIB, 2 restos R<sup>4</sup> = terc-butilo  
 (III w) n = 8, R<sup>1</sup> = metilo,  
 1 resto R<sup>4</sup> = PIB, 9 restos R<sup>4</sup> = terc-butilo



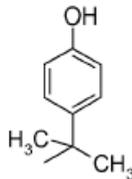
- 5
- (IVa) R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>2</sup> = H, R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (IVb) R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (IVc) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = H
  - (IVd) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>9</sup> = H
  - (IVe) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>9</sup> = terc-butilo
  - (IVf) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = H, R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (IVg) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (IVh) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>9</sup> =



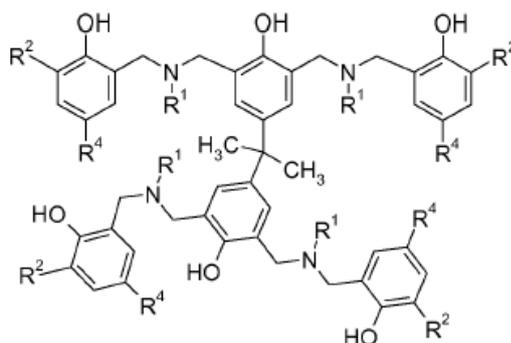
10



- 15
- (Va) R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>9</sup> = PIB
  - (Vb) R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (Vc) R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>2</sup> = terc-butilo, R<sup>4</sup> = metilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (Vd) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = metilo, R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (Ve) R<sup>1</sup> = 3-(dimetilamino)propilo, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = PIB
  - (Vf) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>9</sup> = H
  - (Vg) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>9</sup> = terc-butilo
  - (Vh) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = terc-butilo, R<sup>9</sup> = H
- 20
- (Vi) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = H, R<sup>4</sup> = R<sup>9</sup> = terc-butilo
  - (Vj) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>9</sup> = terc-butilo
  - (Vk) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>9</sup> = PIB
  - (Vm) R<sup>1</sup> = PIB, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>9</sup> =



- 25
- (Vn) R<sup>1</sup> = 3-(dimetilamino)propilo, R<sup>2</sup> = terc-butilo, R<sup>4</sup> = metilo, R<sup>9</sup> = PIB



(VIa)  $R^1$  = metilo,  $R^2$  = terc-butilo, 3 restos  $R^4$  = terc-butilo, 1 resto  $R^4$  = PIB

(VIb)  $R^1$  = metilo,  $R^2$  = terc-butilo, 3 restos  $R^4$  = metilo, 1 resto  $R^4$  = PIB

(VIc)  $R^1$  = metilo, 3 restos  $R^2$  = terc-butilo, 1 resto  $R^2$  = H,

3 restos  $R^4$  = terc-butilo, 1 resto  $R^4$  (en el núcleo de benceno con  $R^2$  = H) = PIB

Los compuestos fenólicos polinucleares descritos son adecuados como estabilizantes en combustibles para turbinas (*jet fuels*). Por ello se entiende también su modo de acción como antioxidantes en el sentido convencional. En particular sirven, a través de su modo de acción como estabilizantes para mejorar la estabilidad térmica de los combustibles para turbinas. Estos impiden, de acuerdo con la presente invención a través de su modo de acción como estabilizantes, es decir en su propiedad como dispersantes, depósitos en el sistema de combustible y/o sistema de combustión de turbinas. Los combustibles para turbinas se emplean principalmente para hacer funcionar turbinas de aviones.

Una composición de combustible para turbinas, que contiene un combustible para turbinas (*jet fuel*) y al menos uno de los compuestos fenólicos polinucleares descritos, contiene una cantidad principal de un combustible para turbina líquido, tratándose por ejemplo de un combustible para turbinas habitual en la aviación civil o militar. Entre estos figuran por ejemplo combustibles con la denominación Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, Jet Fuel JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100. Jet A y Jet A-1 son especificaciones de combustibles para turbinas comercialmente disponibles a base de keroseno. Las normas correspondientes son ASTM D 1655 así como DEF STAN 91-91. Jet B es un combustible cortado adicionalmente a base de fracciones de nafta y keroseno. JP-4 es equivalente a Jet B. JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100 son combustibles para turbinas militares, tal como se emplean por ejemplo por la Marina y las Fuerzas Aéreas. En parte, estas normas designan formulaciones que contienen ya aditivos adicionales, tales como inhibidores de la corrosión, inhibidores de la congelación, disipadores estáticos, etc.

Los compuestos fenólicos polinucleares descritos pueden añadirse al combustible para turbinas o la composición de combustible para turbinas individualmente, como mezclas y dado el caso en combinación con otros aditivos en sí conocidos.

Aditivos adecuados, que pueden estar contenidos en la composición de combustible para turbinas de acuerdo con la invención, comprenden habitualmente detergentes, inhibidores de la corrosión, antioxidantes adicionales tales como terc-butilfenoles con impedimento estérico, N-butilfenilendiaminas o N,N'-difenilamina y derivados de los mismos, desactivadores de metal tales como N,N'-disaliciliden-1,2-diaminopropano, solubilizadores, antiestáticos tales como Stadis 450, biocidas, agentes anticongelantes tales como dietilenglicolmetil éter, así como mezclas de las sustancias mencionadas.

Aditivos preferidos son las clases de compuestos especiales que se exponen a continuación (A), (B) y (C):

aditivos preferidos (A) son compuestos derivados de anhídrido de ácido succínico con restos hidrocarburo de cadena larga con, por regla general, de 15 a 700, principalmente de 30 a 200 átomos de carbono. Estos compuestos pueden presentar grupos funcionales adicionales, que se seleccionan preferentemente de entre grupos hidroxilo, amino, amido y/o imido. Aditivos preferidos son los derivados correspondientes de anhídrido de poli(ácido alquenilsuccínico), que pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de polialquenos con anhídrido de ácido maleico de manera térmica o a través de hidrocarburos clorados. El peso molecular promedio en número de los restos hidrocarburo de cadena larga se encuentra preferentemente en un intervalo de aproximadamente 200 a 10.000, de manera especialmente preferente de 400 a 5000, en particular de 600 a 3000 y en especial de 650 a 2000. Preferentemente estos restos hidrocarburo de cadena larga se derivan de poliisobutenos convencionales y en particular de los poliisobutenos reactivos mencionados anteriormente. Son de particular interés como aditivos (A) los derivados de anhídridos de poli(ácido alquenilsuccínico) con amoniaco, monoaminas, poliaminas, monoalcoholes y polioles. Las poliaminas preferidas para la derivatización comprenden etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilpentamina, propilendiamina, etc. Los alcoholes adecuados comprenden alcoholes monohidroxilados, tales como etanol, alcohol alílico, dodecanol y alcohol bencílico, alcoholes polihidroxilados, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, neopentilglicol, glicerol, trimetilopropano, eritritol, pentaeritritol, manitol y sorbitol.

Derivados de anhídrido de ácido succínico adecuados como aditivos (A) se describen por ejemplo en los documentos US 3 522 179, US 4 234 435, US 4 849 572, US 4 904 401, US 5 569 644 y US 6 165 235, a los que se hace referencia en el presente documento en su totalidad.

5 Aditivos preferidos (B) son ésteres de polialqueniltiofosfonato. El resto polialquenilo de estos ésteres presenta preferentemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 300 a 5000, de manera especialmente preferente de 400 a 2000 y en particular de 500 a 1500. El resto polialquenilo se deriva preferentemente de poliolefinas, tal como se describió anteriormente en el caso del componente (A) como resto hidrocarburo de cadena larga. A este respecto se trata en especial de restos polialquenilo, que se derivan de poliiisobutenos convencionales o reactivos. Procedimientos adecuados para la producción de ésteres de polialqueniltiofosfonato adecuados mediante reacción de una poliolefina con un agente de tiofosforilación se describen por ejemplo en el documento US 5 725 611, al que se hace referencia en el presente documento.

10 Aditivos preferidos (C) son aductos de Mannich. Los aductos de este tipo se obtienen en principio mediante reacción de Mannich de compuestos de hidroxilo aromáticos, en particular fenol y derivados de fenol, con aldehídos y mono- o poliaminas. Preferentemente se trata de los productos de reacción de fenoles sustituidos con poliiisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dimetilaminopropilamina, etc. Aductos de Mannich adecuados y procedimientos para su preparación se describen por ejemplo en los documentos US 5 876 468, EP-A 831 141, EP-A 1 233 990 y EP-A 1 226 188, a los que se hace referencia en el presente documento en su totalidad.

15 La composición de combustible para turbinas contiene los compuestos fenólicos polinucleares descritos en una cantidad de habitualmente del 0,0001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,5 % en peso, en particular del 0,01 al 0,2 % en peso y principalmente del 0,01 al 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de combustible para turbinas.

20 Los aditivos (A) a (C) así como dado el caso otros de los aditivos mencionados anteriormente, pueden emplearse habitualmente en cada caso en cantidades de en cada caso el 0,0001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,6 % en peso y en particular del 0,0015 al 0,4 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de combustible para turbinas. Un concentrado de aditivos para combustibles para turbinas (*jet fuels*), que contiene al menos uno de los compuestos fenólicos polinucleares descritos, así como dado el caso al menos un diluyente así como dado el caso al menos un aditivo adicional, tal como entonces también la composición de combustible para turbinas, preferentemente junto al concentrado de aditivos uno o varios aditivos del grupo (A), (B) y (C), en particular también mezclas de los mismos tales como (A) + (B), (A) + (C), (B) + (C) y (A) + (B) + (C).

25 Diluyentes adecuados son por ejemplo fracciones que se producen en el procesamiento del petróleo tales como keroseno, nafta o aceites de base minerales. Son adecuados además hidrocarburos aromáticos y alifáticos tales como disolvente nafta pesado, Solvesso® o Shellsol® así como mezclas de estos disolventes y diluyentes.

La invención se explica en detalle por medio de los siguientes Ejemplos no limitantes.

### 35 **Ejemplos de preparación**

#### **Ejemplo 1:**

Compuesto de fórmula Vb mediante reacción de 4-poliisobutenilfenol con 3-metil-6,8-di-terc-butiltetrahidrobenzoxazina

40 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml se dispusieron 120 g de 4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un  $M_n$  de 1000) a temperatura ambiente en 100 ml de tolueno. Se añadieron rápidamente 52 g de 3-metil-6,8-di-terc-butiltetrahidrobenzoxazina. El contenido del matraz se calentó a reflujo y se agitó durante 2 horas a reflujo. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se lavó el contenido del matraz con metanol y la fase de tolueno se evaporó a 150 °C y 5 mbar. Se obtuvieron 113 g de producto en forma de un aceite transparente, claro, viscoso.

45 RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, 16 barridos,  $\text{CDCl}_3$ ):

Las señales de tetrahidrobenzoxazina ( $\delta = 4,70$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ;  $\delta = 3,82$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) así como la señal para un protón en posición orto del 4-poliisobutenilfenol ( $\delta = 6,70$  ppm) han desaparecido por completo;

50 Están presentes en intervalo  $\delta = 3,8-3,5$  ppm los protones bencílicos, en el intervalo  $\delta = 2,6-2,0$  ppm los protones del grupo N-metilo y en el intervalo  $\delta = 6,9-7,2$  ppm los protones aromáticos.

#### **Ejemplo 2:**

Compuesto de fórmula Ve mediante reacción de 4-poliisobutenilfenol con 3-(dimetilamino)-propil-6,8-di-terc-butiltetrahidrobenzoxazina

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml se dispusieron 170 g de 4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno

altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un  $M_n$  de 1000) a temperatura ambiente en 100 ml de tolueno. Se añadieron rápidamente 100 g de 3-(dimetilamino)propil-6,8-di-terc-butiltetrahydrobenzoxazina. El contenido del matraz se calentó a reflujo y se agitó durante 2 horas a reflujo. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se lavó el contenido del matraz con metanol y la fase de tolueno se evaporó a 90 °C y 5 mbar. Se

5 obtuvieron 225 g de producto en forma de un aceite transparente, claro, viscoso.

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, 16 barridos,  $\text{CDCl}_3$ ):

5-10 % de señales de tetrahydrobenzoxazina residuales ( $\delta = 4,70$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ;  $\delta = 3,82$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) así como una baja señal residual para un protón en posición orto del 4-poliisobutenilfenol ( $\delta = 6,70$  ppm) muestran una conversión del 90 al 95 %;

10 están presentes en el intervalo  $\delta = 3,8-3,4$  ppm los protones bencílicos, en el intervalo  $\delta = 2,6-2,0$  ppm los protones de los grupos N-metilo y N-metileno y en el intervalo  $\delta = 7,0-7,3$  ppm los protones aromáticos.

### Ejemplo 3:

Compuesto de fórmula Vc mediante reacción de 4-poliisobutenilfenol con 3,6-dimetil-8-terc-butiltetrahydrobenzoxazina

15 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml se dispusieron 240 g de 4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un  $M_n$  de 1000) a temperatura ambiente en 200 ml de tolueno. Se añadieron rápidamente 88 g de 3,6-dimetil-8-terc-butiltetrahydrobenzoxazina. El contenido del matraz se calentó a reflujo y se agitó durante 2 horas a reflujo. La fase de tolueno se evaporó a 150 °C y 5 mbar. Se

20 obtuvieron 313 g de producto en forma de un aceite transparente, claro, viscoso.

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, 16 barridos,  $\text{CDCl}_3$ ):

señales de tetrahydrobenzoxazina residuales ( $\delta = 4,70$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ;  $\delta = 3,82$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) así como una baja señal residual para un protón en posición orto del 4-poliisobutenilfenol ( $\delta = 6,70$  ppm) muestran una conversión del 80 %;

25 están presentes en el intervalo  $\delta = 3,8-3,4$  ppm los protones bencílicos, en el intervalo  $\delta = 2,6-2,0$  ppm los protones del grupo N-metilo y en el intervalo  $\delta = 7,0-7,3$  ppm los protones aromáticos.

### Ejemplo 4:

Compuesto de fórmula IIIv mediante reacción de 3-metil-6-poliisobuteniltetrahydrobenzoxazina con 3-metil-6-terc-butiltetrahydrobenzoxazina

30 En un matraz en forma de pera evaporador de 50 ml se dispusieron 100 g de 3-metil-6-poliisobuteniltetrahydrobenzoxazina (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un  $M_n$  de 1000) a temperatura ambiente en 200 ml de tolueno. Se añadieron rápidamente 16,4 g de 3-metil-6-terc-butiltetrahydrobenzoxazina. El tolueno se separó por destilación en el evaporador rotatorio a 100 °C / 5 mbar y se agitó durante 4 horas a 160 °C / 900 mbar. Se obtuvieron 110 g de producto en forma de un aceite viscoso, pegajoso.

35 RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, 16 barridos,  $\text{CDCl}_3$ ):

Con respecto a la integral de los protones metílicos (benzoxazina: 2,45-2,65 ppm; 2-hidroxibencilamina: 2,05-2,30 ppm) dos unidades de fenol están enlazadas con una benzoxazina.

### Ejemplo 5:

40 Compuesto de fórmula IIIw mediante reacción de 3-metil-6-poliisobuteniltetrahydrobenzoxazina con 3-metil-6-terc-butiltetrahydrobenzoxazina

En un matraz en forma de pera evaporador de 50 ml se dispusieron 50 g de 3-metil-6-poliisobuteniltetrahydrobenzoxazina (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un  $M_n$  de 1000) a temperatura ambiente en 200 ml de tolueno. Se añadieron rápidamente 41 g de 3-metil-6-terc-butiltetrahydrobenzoxazina. El tolueno se separó por destilación en el evaporador rotatorio a 100 °C / 5 mbar y se agitó durante 4 horas a 160 °C / 900 mbar. Se obtuvieron 75 g de producto en forma de un aceite viscoso, pegajoso.

45 RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, 16 barridos,  $\text{CDCl}_3$ ):

Con respecto a la integral de los protones metílicos, (benzoxazina: 2,45-2,65 ppm; 2-hidroxibencilamina: 2,05-2,30 ppm) 9 unidades de fenol están enlazadas con una benzoxazina.

### Ejemplo 6:

50 Compuesto de fórmula VIc mediante reacción de 3-metil-6-poliisobutenil-tetrahydrobenzoxazina y 3-metil-6,8-di-terc-butiltetrahydrobenzoxazina con bisfenol A

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml se agitaron durante 2 horas a reflujo 130 g de 3-metil-6-poliisobuteniltetrahydrobenzoxazina (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un  $M_n$  de 1000) 78,5 g de 3-metil-6,8-diterc-butiltetrahydrobenzoxazina, 22,8 g de bisfenol A y 200 ml de tolueno. El contenido del matraz se evaporó a 140 °C y 5 mbar. Se obtuvieron 194,5 g de producto en

5 forma de un aceite transparente, claro, viscoso.  
RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, 16 barridos,  $\text{CDCl}_3$ ):

El 5 % de señales de tetrahydrobenzoxazina residuales ( $\delta = 4,70$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$ ;  $\delta = 3,82$  ppm, 2H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) así como una baja señal residual para un protón en posición orto del bisfenol A ( $\delta = 6,60$  ppm) muestran una conversión del 95 %;

10 están presentes en el intervalo  $\delta = 3,8-3,4$  ppm los protones bencílicos, en el intervalo  $\delta = 2,6-2,0$  ppm los protones de los grupos N-metilo y en el intervalo  $\delta = 6,7-7,3$  ppm los protones aromáticos.

#### Ejemplo 7:

Compuesto de fórmula Vn mediante reacción de 4-poliisobutenilfenol con 3-(dimetilamino)-propil-6-metil-8-terc-butiltetrahydrobenzoxazina

15 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml se dispusieron 300 g de 4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un  $M_n$  de 1000) a temperatura ambiente en 190 g de Solvesso® 150 (*Solvent Naphta Heavy*). Se añadieron rápidamente 145 g de 3-(dimetilamino)-propil-6-metil-8-terc-butiltetrahydrobenzoxazina. El contenido del matraz se agitó durante 4 horas a 150 °C. Se obtuvieron 630 g de una solución clara, transparente del producto (70 % en peso de contenido en sólidos). Para la determinación

20 analítica se evaporó una muestra a 150 °C y 3 mbar.

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, 16 barridos,  $\text{CDCl}_3$ ):

señales de tetrahydrobenzoxazina residuales ( $\delta = 4,80$  ppm, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$ ;  $\delta = 3,91$  ppm, 2H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) así como una baja señal residual para un protón en posición orto del 4-poliisobutenilfenol ( $\delta = 6,70$  ppm) muestran una conversión del 90 %;

25 están presentes en el intervalo  $\delta = 3,8-3,4$  ppm los protones bencílicos, en el intervalo  $\delta = 2,6-2,0$  ppm los protones del grupo N-metilo y en el intervalo  $\delta = 6,7-7,3$  ppm los protones aromáticos.

#### Ejemplos de aplicación

##### **Ejemplo 8: Examen de la estabilidad térmica de combustible para turbinas (*jet fuel*)**

30 Se empleó un combustible para turbinas de la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91 o ASTM D 1655. La aditivación tuvo lugar con en cada caso 100 mg/l de los compuestos de los ejemplos de preparación 1 a 6.

En un matraz de vidrio de tres bocas, que estaba dotado de agitador, refrigerador de reflujo y termómetro, se condujeron en primer lugar a temperatura ambiente 5 l de aire en el plazo de 1 h a través de 150 ml del combustible que va a examinarse. A continuación se calentó el combustible con un baño de aceite hasta 140 °C y se agitó durante 5 h más a esta temperatura. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se filtró toda la cantidad de

35 combustible a través de un filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . A continuación se determinó por gravimetría el residuo del filtro después de 45 min de secado en la estufa de secado a 115 °C y de secado de dos horas posterior a vacío en el desecador:

Valor ciego (sin aditivo): 8,9 mg

aditivado de acuerdo con la invención con en cada caso 100 mg/l de los siguientes compuestos:

40 Compuesto de fórmula Vb (ejemplo de preparación 1): 1,8 mg  
Compuesto de fórmula Ve (ejemplo de preparación 2): 1,0 mg  
Compuesto de fórmula Vc (ejemplo de preparación 3): 1,0 mg  
Compuesto de fórmula IIIv (ejemplo de preparación 4): 1,6 mg  
45 Compuesto de fórmula IIIw (ejemplo de preparación 5): 2,5 mg  
Compuesto de fórmula VIc (ejemplo de preparación 6): 1,0 mg

Mediante el uso del aditivo usado de acuerdo con la invención pudo reducirse claramente la cantidad de partículas que se genera mediante carga térmica del combustible para turbinas.

##### **Ejemplo 9: Mejora de la estabilidad térmica de combustible para turbinas (*jet fuel*)**

50 Se empleó un combustible para turbinas siguiendo la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91 o ASTM D 1655. El examen de la termoestabilidad tuvo lugar según el método JFTOT-Breakpoint según ASTM D 3241. En el caso del combustible para turbinas no aditivado se determinó un valor de 250 °C. Con combustibles que se habían aditivado con en cada caso 100 mg/l de un aditivo usado de acuerdo con la invención que se expone a continuación, se midieron los siguientes valores:

Compuesto de fórmula Vb (ejemplo de preparación 1): 280 °C  
Compuesto de fórmula Ve (ejemplo de preparación 2): 260 °C  
Compuesto de fórmula Vc (ejemplo de preparación 3): 280 °C

**Ejemplo 10: Examen de la compatibilidad con el agua de combustible para turbinas**

5 Es se usaron el compuesto de fórmula Vb del ejemplo de preparación 1 y el mismo combustible para turbinas que en los Ejemplo 8 y 9.

De acuerdo con la norma DIN 51415 o ASTM D 1094 se determinó, después de la adición de 100 mg/l del compuesto de fórmula Vb, la compatibilidad con el agua del combustible para turbinas y con ello la tendencia indeseada a formar emulsiones. Para ello se agitaron intensamente 80 ml del combustible para turbinas aditivado y 20 ml de agua de manera definida. Después tuvo lugar una valoración visual de las capas de separación de fases después de en cada caso 1, 5, 30 y 60 minutos. Ya 5 minutos después de la adición de agua se obtuvo una separación completa de combustible y agua, no quedaron porcentajes de emulsión.

**Ejemplo 11: Examen de las propiedades de separación de agua de combustible para turbinas**

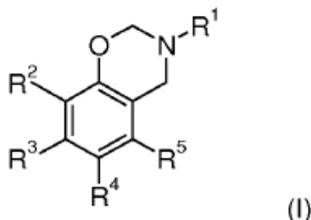
15 Se empleó un combustible para turbinas de la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91 o ASTM D 1655. El examen de la tendencia de combustibles para turbinas con respecto a sus propiedades de separación de agua tuvo lugar según ASTM D 3948 (prueba "MSEP"). Es característico de estas mediciones el uso de un filtro de coalescencia estándar con posterior medición de turbidez de la fase de combustible. En la medición, se comprobaron los aditivos usados de acuerdo con la invención en combinación con el antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol ("BHT") y el desactivador de metal N,N'-disaliciliden-1,2-diaminopropano en un disolvente habitual para 20 ello. La dosificación de los aditivos usados de acuerdo con la invención ascendió en cada caso a 215 mg/l (con respecto de su contenido de principio activo del 100 %). Se calcularon las siguientes calificaciones para el comportamiento de turbidez [escala de evaluación relativa de 0 (peor calificación) a 100 (mejor calificación)]: valor ciego (sin aditivo): 98

25 Compuesto de fórmula Vb (ejemplo de preparación 1): 97  
Compuesto de fórmula Vc (ejemplo de preparación 3): 98

No se produjeron empeoramientos en comparación con combustible para turbinas no aditivado.

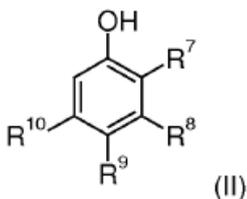
## REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos fenólicos polinucleares con hasta 20 núcleos de benceno por molécula, que pueden obtenerse mediante reacción de una tetrahidrobenzoxazina de fórmula general I



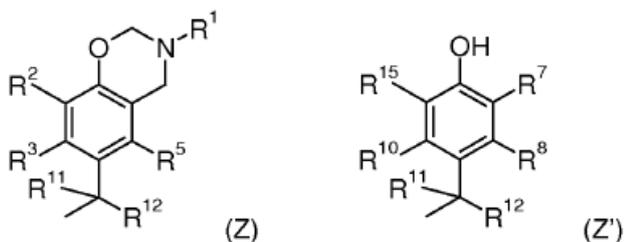
5 en la que el sustituyente  $R^1$  designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ , en donde  $R^6$  designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , y en donde los sustituyentes  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ , en donde  $R^6$  tiene el significado mencionado anteriormente,

10 con uno o varios de los fenoles iguales o distintos de fórmula general II



15 en la que los sustituyentes  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ , en donde  $R^6$  tiene el significado mencionado anteriormente, y/o con una o varias de las tetrahidrobenzoxazinas iguales o distintas de fórmula general I,

20 en donde el sustituyente  $R^4$  puede representar también un resto de fórmula Z y el sustituyente  $R^9$  también puede representar un resto de fórmula Z'



25 en las que los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^{10}$  tienen los significados mencionados anteriormente, el sustituyente  $R^7$  también puede ser un resto derivado de una tetrahidrobenzoxazina de fórmula general I, el sustituyente  $R^{15}$  representa hidrógeno o un resto derivado de una tetrahidrobenzoxazina de fórmula general I y los sustituyentes  $R^{11}$  y  $R^{12}$  pueden ser iguales o distintos y designan hidrógeno o un resto alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , y en donde los sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  o  $R^3$  y  $R^4$  o  $R^4$  y  $R^5$  con la subestructura unida al núcleo de benceno  $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$  pueden formar también un segundo anillo de tetrahidrooxazina o los sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  y  $R^4$  y  $R^5$  con las subestructuras unidas al núcleo de benceno  $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$  y  $-O-CH_2-NR^{14}-CH_2-$  pueden formar también un segundo y un tercer anillos de tetrahidrooxazina, en donde  $R^{13}$  y  $R^{14}$  significan independientemente entre sí restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por una o varias agrupaciones  $NR^6$ , en donde  $R^6$  tiene el significado mencionado anteriormente,

30 con la condición de que al menos uno de los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{13}$  o  $R^{14}$  presente de 13 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{13}$  o  $R^{14}$ , cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, como dispersantes para impedir depósitos en el sistema de combustible y/o sistema de combustión de turbinas.

35

2. Uso de compuestos fenólicos polinucleares según la reivindicación 1, en los que al menos uno de los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{13}$  o  $R^{14}$  representa un resto poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 183 a 42.000.
- 5 3. Uso de compuestos fenólicos polinucleares según la reivindicación 2, en los que aparecen uno o dos restos poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 183 a 42.000 en la molécula como sustituyente  $R^1$  y/o  $R^2$  y/o  $R^4$  y/o  $R^7$  y/o  $R^9$  y/o  $R^{13}$  y/o  $R^{14}$ .
- 10 4. Uso de compuestos fenólicos polinucleares según las reivindicaciones 1 a 3, en los que los sustituyentes restantes del grupo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$ , que no representan sustituyentes con 13 a 3000 átomos de carbono o representan restos poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 183 a 42.000, designan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o, cuando representan restos hidrocarbilo, designan restos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  lineales o ramificados.
- 5 15 5. Uso de compuestos fenólicos polinucleares según las reivindicaciones 1 a 4 con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 285 a 25.000.
6. Uso de compuestos fenólicos polinucleares según las reivindicaciones 2 o 3, donde el índice de polidispersidad medio PDI para los restos poliisobutenilo en los compuestos fenólicos polinucleares asciende como máximo a 5 veces el índice de polidispersidad medio PDI para los restos poliisobutenilo en las tetrahidrobenzoxazinas I y/o los fenoles II subyacentes.
7. Composición de combustible para turbinas, que contiene un combustible para turbinas (*jet fuel*) y al menos un compuesto fenólico polinuclear, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 20 8. Composición de combustible para turbinas según la reivindicación 7, **caracterizada por que** el combustible para turbinas se selecciona del grupo que consiste en Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, Jet Fuel JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100, Jet A y Jet A-1 de acuerdo con la norma ASTM D 1655 así como DEF STAN 91-91.
- 25 9. Composición de combustible para turbinas según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizada por que** el al menos un compuesto fenólico polinuclear está presente en una cantidad del 0,0001 al 1 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de combustible para turbinas.