

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 668**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00	(2006.01)
C10L 1/14	(2006.01)
C10L 1/198	(2006.01)
C10L 1/22	(2006.01)
C10L 1/238	(2006.01)
C08F 8/00	(2006.01)
C08F 8/30	(2006.01)
C10L 10/04	(2006.01)
C10L 10/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2005 PCT/EP2005/000986**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2005 WO05073152**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2005 E 05707123 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 1713838**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliisobutenilfenoles**

30 Prioridad:

02.02.2004 DE 102004005108

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

26.12.2018

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;
POSSELT, DIETMAR y
VINCKIER, ANJA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 694 668 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

Procedimiento para la preparación de poliisobutenilfenoles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 2-alkil-poliisobutenilfenoles y sus productos de adición de Mannich, a las composiciones que pueden obtenerse según este procedimiento, así como a su uso.

Se conoce que los compuestos hidroxiaromáticos pueden alquilarse con poliolefinas, usando catalizadores ácidos, para preparar polialquenilfenoles. Esta alquilación, llamada de Friedel-Crafts, por lo regular conduce a mezclas de productos de alquilación ya que los productos alquilados son más reactivos que los reactantes no sustituidos. Además, cuando se usan agentes de alquilación de peso molecular más alto, con frecuencia ocurren reacciones de fragmentación tanto en la poliolefina, como también en el producto alquilado, de modo que por lo regular se obtiene una mezcla de productos con composición compleja.

Tales mezclas son inservibles para muchas aplicaciones industriales. Más bien se requieren productos de composición definida que presentan una sustitución de poliolefinas en posiciones definidas. Para lograr las propiedades de producto deseadas adicionalmente, en muchos casos, se requieren otros sustituyentes en el producto aromático; por ejemplo, residuos de alquilo de bajo peso molecular, en cuyo caso tanto su tipo, como también su posición pueden ser relevantes. Por lo tanto, existe una necesidad de procedimientos que permitan la preparación de poliisobutenilfenoles que adicionalmente estén sustituidos en la posición 2 y/o otras posiciones del compuesto aromático (con respecto al grupo OH).

La publicación GB-A-1 159 368 divulga la alquilación de fenol con agentes poliméricos monoolefínicos de alquilación, los cuales tienen pesos moleculares de 700 a 300000 usando fenolato de trifluoruro de boro en calidad de catalizador, en cuyo caso éste puede generarse in situ introduciendo BF_3 gaseoso en la mezcla de reacción.

La publicación US 4,238,628 divulga un procedimiento para la alquilación de benceno, fenol y naftol con poliolefinas compuestas de monómeros que tienen al menos tres átomos de carbono, preferiblemente polibuteno, en presencia de trifluoruro de boro como catalizador. Antes de la reacción de alquilación, el polímero de olefina tiene que hacerse reaccionar con etileno para obtener una terminación de etileno en gran medida. El rendimiento de alquilfenol es solamente de 44 a 64 %.

La publicación US 4,429,099 divulga la alquilación del fenol o de fenoles sustituidos con bis-(poliisobuten)benceno o tris-(poliisobuten)benceno con pesos moleculares de aproximadamente 700 a 50000 o de aproximadamente 1000 a 75000. Como catalizadores se divulgan, entre otros, BF_3 y $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

La publicación WO-A-94/14739 enseña un procedimiento para la preparación de productos poliisobutenilhidroxiaromáticos. En el procedimiento se hace reaccionar un compuesto hidroxiaromático con un poliisobuteno (PIB) que tiene un peso molecular numéricamente medio de 300 a 5000, el cual contiene al menos 70 % de terminación de vinilideno (α -olefina), en presencia de un catalizador ácido de alquilación. Como catalizadores de alquilación adecuados se mencionan de manera muy general los ácidos de Lewis, ácido trifluorometanosulfónico y tamices moleculares ácidos. En concreto se emplean, además de ácido trifluorometanosulfónico, los complejos de BF_3 con éter dietílico, ácido fosfórico y fenol.

Kennedy, Guhaniyogi y Percec (Polim. Bull. 8, 563 (1970)) enseñan el uso de eterato dietílico de BF_3 como catalizador de alquilación, en cuyo caso la proporción de PIB:fenol es de 1:2,5 o 1:1,7 (en cada caso con respecto a los grupos extremos de poliisobutenilo).

La publicación WO 01/25293 y la publicación WO 01/25294 describen procedimientos para la preparación de productos de adición de Mannich que contienen poliisobutenfenol mediante la alquilación de un compuesto aromático de hidroxilo con poliisobuteno altamente reactivo a una temperatura por debajo de 50 °C en presencia de un catalizador de alquilación y la reacción del producto de alquilación obtenido de esta manera con una fuente de formaldehído y al menos una amina en una reacción de Mannich. Como catalizadores de alquilación adecuados se mencionan generalmente ácidos protónicos y ácidos de Lewis, entre otros, productos de adición de trifluoruro de boro con alcoholes de C_1 - C_6 , fenoles o éteres.

La publicación WO 03/106595 describe un concentrado de aditivo para combustibles de turbina que también puede contener, además de una gran cantidad de otros componentes, un producto de adición de Mannich compuesto de un fenol sustituido con hidrocarburo, un aldehído y una amina.

La publicación WO 02/26839 describe un procedimiento para la preparación de poliisobutenilfenoles mediante alquilación de un compuesto de hidroxilo aromático con poliisobutenos en presencia de un catalizador de alquilación ácido de Lewis, en cuyo caso se emplean adicionalmente un éter como cocatalizador, el cual presenta un peso molecular de al menos 102 g/mol en el caso de BF_3 en calidad de ácido de Lewis.

La publicación WO 02/26840 describe un procedimiento para la preparación de poliisobutenilfenoles mediante alquilación de un compuesto aromático de hidroxilo con poliisobutenos en presencia de un catalizador de alquilación ácido de Lewis, en cuyo caso al menos 35 % molar de los poliisobutenos presentan un enlace doble en posición β .

5 K. U. INGOLD describe en J. Phis. Chem., Volumen 64, 1960, páginas 1637-1642 el uso de fenoles sustituidos en posición 4 con 2,6-diter.-butilo para impedir la autooxidación de aceites minerales saturados.

J. POSPISIL et al. describen en Collection of Czechoslovak chemical communications, volumen 31, 1 de enero de 1996, páginas 1839-1847 los productos de adición de triisobuteno a fenol, 4-metilfenol, 2,6-di-tert.-butilfenol y pirocatecol y el uso de los productos de adición obtenido de esta manera como agente de oxidación y estabilizantes.

10 La publicación US 4,708,809 describe una composición lubricante para motores de dos tiempos la cual contiene un alquilfenol, el cual presenta al menos un grupo de hidrocarburo que tiene al menos 10 átomos de carbono alifáticos.

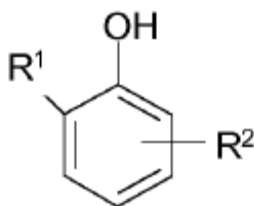
15 La publicación DE 199 48 111 A1 describe un procedimiento para la preparación de productos de adición de Mannich que contienen poliisobutenofenol mediante alquilación de un fenol con poliisobutenos altamente reactivo y subsiguiente formación de productos de adición de Mannich, en cuyo caso se emplea al menos una amina que presenta al menos una función secundaria amino y no presenta función primaria amino, o donde la reacción del producto de alquilación se efectúa con al menos un producto de adición compuesto al menos de una amina que presenta al menos una función secundaria o primaria de amino y formaldehído, un oligómero del formaldehído, un polímero del formaldehído o un equivalente de formaldehído.

20 El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la alquilación de fenoles sustituidos con poliisobutenos. El procedimiento debe ser adecuado principalmente para la alquilación de fenoles que presentan en posición 2 un sustituyente de alquilo, así como opcionalmente otros sustituyentes, principalmente en la posición 6. Durante la reacción de alquilación, de manera preferida, esencialmente no deben tener lugar reacciones de fragmentación del poliisobuteno o del fenol sustituido empleado. El procedimiento también debe ser adecuado principalmente para la alquilación de fenoles que presentan en la posición 2 y/o la posición 6 un sustituyente de alquilo ramificado, tal como isobutilo o ter-butilo.

25 De manera sorprendente se ha encontrado ahora que este objetivo se logra mediante un procedimiento de alquilación en el cual en calidad de catalizador de alquilación se emplea una fuente adecuada de BF_3 , que es capaz de formar complejos con el compuesto de 2-alquilfenol empleado como reactante.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de 2-alquil-poliisobutenilfenoles y sus productos de adición de Mannich, en el cual se pone en contacto

30 a) al menos un compuesto 2-alquilhidroxiaromático que se selecciona entre compuestos de la fórmula general I



en la cual

R^1 representa alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ y

35 R^2 representa hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, hidroxilo o alquilo de $\text{C}_2\text{-C}_{4000}$, el cual esta interrumpido por una agrupación que se selecciona entre O, S y NR^3 , donde R^3 representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo,

40 con una cantidad catalíticamente activa de una fuente de BF_3 , que es capaz de formar un complejo con el compuesto de 2-alquilhidroxilo y alquilarse con poliisobutenos que son etilénicamente en esencia monoin saturados y esencialmente homopoliméricos que tienen un peso molecular numéricamente medio M_n en el intervalo de 200 a 500000 y que contienen al menos 50 % molar, con respecto a la cantidad total de macromoléculas de poliisobuteno, de enlaces dobles dispuestos terminalmente, los cuales son enlaces dobles de vinilo o enlaces dobles de vinilideno, en cuyo caso la fuente de BF_3 empleada en la etapa a) se selecciona entre complejos de BF_3 con al menos uno de los complejos 2-alquilhidroxiaromáticos empleados en la etapa a).

Una realización de la invención es un procedimiento para la preparación de productos de adición de Mannich de 2-alquil-poliisobutenilfenoles, en el cual adicionalmente

b) los 2-alkuil-poliisobutenilfenoles obtenidos en la etapa a) se someten a una aminoalquilación.

Catalizadores cuyo uso no es según la invención son:

- complejos de BF_3 con éteres alifáticos como éteres de dialquilo (por ejemplo, éter de dietilo), éteres de dicalquilo (por ejemplo, éter de dicalohexilo) y tetrahidrofurano,

5 - complejos de BF_3 con fenol y éteres de aril-alkilo (por ejemplo, anisol),

- complejos de BF_3 con alcoholes alifáticos que contienen al menos 2 moles de alcohol por mol de BF_3 .

El procedimiento según la invención hace posible la alquilación con poliisobutenos de fenoles que ya presentan en posición 2 un sustituyente de alquilo, así como opcionalmente otros sustituyentes, principalmente en la posición 6. En tal caso, pueden evitarse en gran medida las desventajas que surgen durante la alquilación con poliisobutenos de tales fenoles mediante los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. De esta manera, durante la reacción de alquilación esencialmente no se observan reacciones de fragmentación del poliisobuteno o del fenol sustituido empleado. El poliisobuteno empleado como reactante puede emplearse para la alquilación con altas conversiones. Se impide la alquilación del co-catalizador que se presenta como una reacción secundaria no deseada al usar complejos de BF_3 con fenol y éteres de aril-alkilo como co-catalizadores. Además, el procedimiento según la invención también es adecuado para la alquilación de fenoles que tienen en posición 2 y/o posición 6 un sustituyente de alquilo ramificado como isobutilo o ter-butilo. En la alquilación con poliisobuteno de tales fenoles mediante procedimientos conocidos en el estado de la técnica generalmente se presenta una disociación parcial o completa de los sustituyentes de alquilo ramificados.

Para el propósito de ilustrar la presente invención, la expresión "alkilo" comprende grupos alquilo de cadena recta y ramificados. De preferencia son alquilo de C_1 - C_{20} , preferentemente grupos alquilo de C_1 - C_{10} es, de modo particularmente preferido alquilo de C_1 - C_8 y de modo muy particularmente preferido alquilo de C_1 - C_4 . Ejemplos de grupos alquilo son principalmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, 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-dimetilbutilo, 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, nonilo, decilo.

La expresión "alkilo" también comprende grupos alquilo sustituidos que presentan generalmente 1, 2, 3, 4 o 5, preferiblemente 1, 2 o 3 y de modo particularmente preferido 1 sustituyente. Estos se seleccionan, por ejemplo, entre cicloalquilo, arilo, heteroarilo, halógeno, amino, alcoxicarbonilo, acilo, nitro, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquilcarbonilamino, carboxilato y sulfonato.

La expresión "cicloalquilo" comprende, en el sentido de la presente invención, grupos cicloalquilo no sustituidos y también sustituidos, de preferencia grupos de cicloalquilo de C_5 - C_7 , como ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo. Éstos pueden tener en caso de una sustitución, generalmente, 1, 2, 3, 4 o 5, preferiblemente 1, 2 o 3 sustituyentes. Estos sustituyentes se seleccionan, por ejemplo, entre alquilo y los sustituyentes mencionados antes para los grupos alquilo sustituidos.

La expresión "arilo" comprende en el sentido de la presente invención grupos arilo no sustituidos, como también sustituidos y representa preferentemente fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antracenoilo, fenantrenoilo o Naftacenoilo, de modo particularmente preferido fenilo o naftilo. Estos grupos arilo generalmente pueden tener, en caso de una sustitución, 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 1, 2 o 3 sustituyentes. Estos sustituyentes se seleccionan, por ejemplo, entre alquilo y los sustituyentes mencionados antes para grupos alquilo sustituidos.

La expresión "heteroarilo" comprende en el sentido de la presente invención grupos heterocicloaromáticos no sustituidos o sustituidos, de preferencia los grupos piridilo, quinolinilo, acridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, indazolilo, benzotriazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,3,4-triazolilo y carbazolilo.

Estos grupos heterocicloaromáticos generalmente pueden tener, en caso de una sustitución, 1, 2 o 3 sustituyentes. Estos sustituyentes se seleccionan, por ejemplo, entre alquilo y los sustituyentes mencionados antes para grupos alquilo sustituidos.

En el contexto de esta invención, carboxilato y sulfonato representan preferentemente un derivado de una función de ácido carboxílico o de una función de ácido sulfónico, principalmente un carboxilato o un sulfonato de metal, una función de éster de ácido carboxílico o de éster de ácido sulfónico o una función carboxamida o de amida de ácido sulfónico. Estas incluyen, por ejemplo, los ésteres con alcanoles de C_1 - C_4 como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol y ter.-butanol.

La expresión "acilo" representa en el contexto de la presente invención grupos alcanilo o aroilo que tienen generalmente 2 a 11, de preferencia 2 a 8 átomos de carbono; representa, por ejemplo, el grupo acetilo, propanoilo, butanoilo, pentanoilo, hexanoilo, heptanoilo, 2-etilhexanoilo, 2-propilheptanoilo, benzoilo o naftoilo.

Halógeno representa flúor, cloro, bromo y yodo, preferiblemente flúor, cloro y bromo.

La fuente de BF_3 empleada en la etapa a) se selecciona entre complejos de BF_3 con al menos uno de los compuestos 2-alquilhidroxiaromáticos empleados en la etapa a).

5 Según una forma de realización, el catalizador de alquilación se forma in situ a partir del compuesto 2-alquilhidroxiaromático, empleado como reactante, y de BF_3 . Para esto, el compuesto hidroxiaromático puede cargarse inicialmente en sustancia o, de preferencia, en solución y, a continuación, puede adicionarse el BF_3 gaseoso.

10 Según otra forma de realización, el catalizador de alquilación se forma previamente por separado a partir de al menos uno de los compuestos 2-alquilhidroxiaromáticos empleados como reactante y una fuente de BF_3 . Fuentes adecuadas de BF_3 según esta forma de realización son BF_3 gaseoso y complejos de BF_3 que tienen una constante más baja de formación de complejo que para el complejo de BF_3 con el compuesto 2-alquilhidroxiaromático que se emplea como reactante.

15 El poliisobuteno empleado para la alquilación en la etapa a) posee un peso molecular, numéricamente medio, M_n en el intervalo de 200 a 500000, de modo particularmente preferido de 200 a 20000, mucho más preferiblemente de 200 a 5000 y principalmente de 200 a 1000. Bajo el término "poliisobuteno" también caen, en el contexto de la presente invención, isobutenos oligoméricos tales como isobuteno tetramérico, pentamérico, hexamérico y heptamérico.

Como poliisobuteno, en la reacción de alquilación puede emplearse teóricamente cualquier poliisobutileno que sea corriente y se encuentre disponible comercialmente.

20 De acuerdo con la invención, para la alquilación en la etapa a) se emplea un poliisobuteno llamado "reactivo". Poliisobutenos "reactivos" se diferencian de los poliisobutenos "poco reactivos" por el contenido de enlaces dobles dispuestos terminalmente. De esta manera, los poliisobutenos reactivos contienen al menos el 50 % molar, respecto de la cantidad total de macromoléculas de poliisobuteno, de enlaces dobles dispuestos terminalmente. Particularmente se prefieren poliisobutenos que tienen al menos el 60 % molar y principalmente al menos el 80 % molar, con respecto a la cantidad total de macromoléculas de poliisobuteno, de enlaces dobles dispuestos terminalmente. Enlaces dobles dispuestos terminalmente pueden ser, tanto enlaces dobles de vinilo $[-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ (β -olefina), como también enlaces dobles de vinilideno $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{CH}_3]$ (α -olefina). Además, para la alquilación se emplean poliisobutenos esencialmente homopoliméricos que presentan estructuras poliméricas uniformes. En el contexto de la presente invención, por estos se entienden aquellos poliisobutenos que están compuestos en al menos 85 % en peso, de preferencia en al menos 90 % en peso de manera particularmente preferida en al menos 95 % en peso de unidades de isobuteno $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2]$.

35 Además, los poliisobutenos empleados en la etapa a) presentan preferentemente un índice de polidispersidad (PDI) de 1,05 a 10. Por polidispersidad se entiende el cociente entre el peso molecular promedio de peso M_w y el peso molecular numéricamente medio M_n ($\text{PDI} = M_w/M_n$). La elección de los poliisobutenos que tienen un PDI determinado, que se emplean para la alquilación se determina por el propósito de uso de los productos de alquilación o de sus productos de adición de Mannich. En general, el valor de PDI para un M_n definido se correlaciona en este caso con la viscosidad. De manera correspondiente, para aplicaciones en las cuales se requiere una fácil miscibilidad o capacidad de tratamiento con el medio de aplicación y, por lo tanto, una baja viscosidad, se selecciona un poliisobuteno que tiene un PDI preferentemente de máximo 3,0. Para modificaciones de superficie en forma de recubrimientos, por el contrario, con frecuencia se desea una alta viscosidad de modo que en este caso se prefieren poliisobutenos con un PDI en el intervalo de 1,5 a 10.

45 2-Alquil-poliisobutenilfenoles con residuos de poliisobuteno que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares (PDI de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 3,0, de preferencia aproximadamente 1,05 a aproximadamente 2,0) del residuo de poliisobuteno son adecuados, por ejemplo, para usar como detergente o dispersante en composiciones combustibles y lubricantes, como aditivo en sistemas a presión, en polímeros o en monocapas para hidrofugación. 2-Alquil-poliisobutenilfenoles con residuos de poliisobuteno que tienen una distribución media de pesos moleculares (PDI de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,5) son adecuados, por ejemplo, para usar en emulsiones o dispersiones, así como para la hidrofugación de materiales básicos, como carbonato de calcio (por ejemplo, en forma de mortero), yeso o cemento, mientras que aquellos que tienen una distribución amplia de pesos moleculares (PDI del residuo de poliisobutileno de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 10) son adecuados para el uso como inhibidores de corrosión o igualmente para hidrofugación de materiales básicos.

55 Por poliisobutenos en el contexto de la presente invención también se entienden todos los productos polimerizados que pueden obtenerse mediante polimerización catiónica, los cuales contienen, incorporados al polímero, preferentemente al menos 60 % en peso de isobuteno, de modo particularmente preferido al menos 80 % en peso, mucho más preferido al menos 90 % en peso y principalmente al menos 95 % en peso de isobuteno. Además, los poliisobutenos pueden contener otros isómeros de buteno como 1- o 2-buteno, así como monómeros olefínicamente

insaturados, diferentes de estos, que puede polimerizarse con isobuteno en condiciones catiónicas de polimerización.

5 Como materias primas de isobuteno para la preparación de poliisobutenos que son adecuados como reactantes para el procedimiento según la invención, son adecuados de manera correspondiente tanto el isobuteno mismo, como también corrientes de hidrocarburos de C₄ que contienen isobuteno, por ejemplo, productos refinados de C₄, cortes de C₄ de la deshidrogenación de isobuteno, cortes de C₄ provenientes de plantas de craqueo a vapor, plantas de craqueo FCC (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), siempre que hayan sido liberadas en gran medida del 1,3-butadieno allí contenido. Corrientes de hidrocarburo de C₄ particularmente adecuadas por lo regular contienen
10 menos de 500 ppm, de preferencia menos de 200 ppm de butadieno. Al emplear cortes de C₄ como material de partida, los hidrocarburos diferentes de isobuteno asumen el papel de un disolvente inerte.

Como monómeros copolimerizables se toman en consideración compuestos viniloaromáticos como estireno y α -metilestireno, alquilo(de C₁-C₄)-estirenos, como 2-, 3- y 4-metilestireno, así como 4-ter.-butilestireno, isoolefinas con 5 a 10 átomos de C como 2-metilbuteno-1, 2-metilpenteno-1, 2-metilhexeno-1, 2-etilpenteno-1, 2-etilhexeno-1 y 2-propilhepteno-1. Como comonómeros se toman en consideración además olefinas que presentan grupos de sililo como 1-trimetoxisilileteno, 1-(trimetoxisilil)propeno, 1-(trimetoxisilil)-2-metilpropeno-2, 1-[tri(metoxietoxi)silil]eteno, 1-[tri(metoxietoxi)silil]propeno, y 1-[tri(metoxietoxi)silil]-2-metilpropeno-2.
15

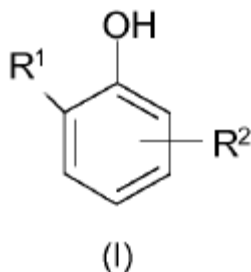
Poliisobutenos adecuados son todos los poliisobutenos que pueden obtenerse mediante una polimerización común catiónica o polimerización catiónica viva. Sin embargo, se prefieren los llamados poliisobutenos "reactivos" que ya han sido descritos anteriormente.

20 Poliisobutenos adecuados son, por ejemplo, de las marcas Glissopal de la compañía BASF Aktiengesellschaft como, por ejemplo, Glissopal 550, Glissopal 1000 y Glissopal 2300, así como de las marcas Oppanol de la compañía BASF Aktiengesellschaft, como Oppanol B10, B12 y B15.

Se conocen procedimientos para la preparación de poliisobutenos adecuados, por ejemplo, por las publicaciones DE-A 27 02 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP-A 671 419, EP-A 628 575, EP-A807 641 y WO 99/31151.
25 Poliisobutenos que se preparan mediante polimerización catiónica viva a partir de isobuteno o de mezclas de monómeros que contienen isobuteno se describen, por ejemplo, en las publicaciones US 4,946,899, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A 206 756, EP-A 265 053, WO 02/48216 y en J. P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, Nueva York, 1991. A estas ya otras publicaciones que describen poliisobutenos se hace referencia aquí en su totalidad.

30 Según procedimientos de polimerización, el índice de polidispersidad (PDI= M_w/M_n) de los poliisobutenos obtenidos es aproximadamente de 1,05 a 10. Los polímeros de la polimerización catiónica viva presentan por lo regular un PDI de aproximadamente 1,05 a 2,0. La distribución de pesos moleculares de los poliisobutenos empleados en el procedimiento de la invención tiene un efecto directo en la distribución de pesos moleculares de los 2-alquil-poliisobutenilfenoles. Como ya se ha expuesto, según el propósito de uso, para la alquilación se eligen
35 poliisobutenos que tienen una distribución de peso molecular baja, una distribución de pesos moleculares media y una distribución de peso molecular amplia.

El compuesto 2-alquilhdroxiaromático empleado para la alquilación en la etapa a) se selecciona entre compuestos de la fórmula general I



40 en la cual

R¹ representa alquilo de C₁-C₂₀ y

R² representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀, hidroxilo o alquilo de C₂-C₄₀₀₀, el cual se interrumpe por al menos una agrupación que se selecciona entre O, S y NR³, en cuyo caso R³ representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo.

45 En una forma preferida de realización, el residuo R² representa hidrógeno. En otra forma preferida de realización, el residuo R² representa un residuo diferente de hidrógeno que se encuentra enlazado al anillo de benceno en posición 6. R² representa preferiblemente entonces un residuo alquilo según la definición dada al principio.

Compuestos preferidos de la fórmula I son o-cresol, 2-etilfenol, 2-(n-propil)fenol, 2-(n-butil)fenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- y 2,6-dimetilfenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- y 2,6-dietilfenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- y 2,6-di(n-propil)fenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- y 2,6-di(n-butil)fenol.

5 El procedimiento según la invención es adecuado especialmente para la alquilación de fenoles, que presentan en posición 2 y/o posición 3 un sustituyente de alquilo ramificado. Estos incluyen preferentemente compuestos de 2-alquilhidroxilo de la fórmula general I, donde R¹ y/o R² representan un residuo alquilo de C₃-C₂₀, el cual presenta al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario. Residuos de alquilo de C₃-C₂₀ adecuados que presentan al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario son isopropilo, 2-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 10 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil- 2-metilpropilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, etc. Residuos de alquilo de C₃-C₂₀ preferidos son isopropilo y ter.-butilo.

Fenoles preferidos que en la posición 2 y/o la posición 6 presentan un sustituyente de alquilo ramificado son 2-isopropilfenol, 2-(ter.-butil)fenol, 2,6-diisopropilfenol y 2,6-di(ter.-butil)fenol.

15 El procedimiento según la invención hace posible ventajosamente la monoalquilación con poliisobuteno esencialmente selectiva del compuesto 2-alquilhidroxiaromático empleado para la alquilación en la etapa a). Según el procedimiento de la invención, por lo regular se obtienen 2-alquil-poliisobutenilfenoles que se alquilan (siempre que el reactante permite polialquilaciones) en máximo 20 % molar, preferiblemente en máximo 10 % molar, principalmente a lo sumo 5 % molar, más que simplemente con el poliisobuteno. De los antes mencionados fenoles 20 preferidos que presentan un sustituyente de alquilo en posición 2 y/o posición 6, se obtienen aquí compuestos alquilados en posición 4 con poliisobuteno de modo esencialmente selectivo.

De manera ventajosa, el procedimiento según la invención hace posible la alquilación esencialmente selectiva con poliisobuteno, sin que tengan que emplearse grandes excesos del compuesto 2-alquilhidroxiaromático. De preferencia se emplean compuesto 2-alquilhidroxiaromático y polialquenos en una proporción cuantitativa en moles 25 de 5:1 a 1:1, de modo particularmente preferido de 2,5:1 a 1:1, de modo principalmente preferido de 2:1 a 1:1. Sin embargo, obviamente también es adecuado un exceso del compuesto 2-alquilhidroxiaromático de 100 % y más. La cantidad molar de compuesto 2-alquilhidroxiaromático se entiende aquí como la cantidad que se encuentra disponible efectivamente para la alquilación (es decir, descontando la cantidad consumida en la formación del catalizador para formar el complejo con BF₃).

30 Por lo regular se emplean 1 a 30 % molar de la fuente de BF₃, con respecto al compuesto 2-alquilhidroxiaromático. En casos especiales pueden emplearse cantidades más grandes, tales como 50 o 80 % molar, por ejemplo, para lograr velocidades más altas de reacción.

El procedimiento según la invención puede realizarse sin disolvente. Sin embargo, se prefiere el uso de un hidrocarburo, como un n-alcano o sus mezclas, en calidad de disolvente. Debido a su baja reactividad frente a la 35 alquilación con poliisobutenos, también pueden emplearse compuestos alquil-aromáticos o mezclas de los mismos. De modo particularmente ventajoso se emplean en este caso compuestos aromáticos como tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, los isómeros de trimetilbenceno o mezclas de los mismos (por ejemplo, las mezclas que se compran en la Exxon Company como "Aromatic 100" o "Aromatic 150"). En estos disolventes, por lo regular también puede tener lugar otra reacción cualquiera en la etapa b) o el producto puede sacarse al mercado.

40 La reacción en la etapa a) se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de máximo 40 °C, preferiblemente de máximo 30 °C. Esto es válido tanto para la puesta en contacto del compuesto 2-alquilhidroxiaromático con la fuente de BF₃, como también la alquilación con los poliisobutenos. En tal caso, la puesta en contacto del compuesto 2-alquilhidroxiaromático con la fuente de BF₃ también puede efectuarse una temperatura más baja de máximo 20 °C, preferiblemente de máximo 10 °C.

45 La reacción en la etapa a) se realiza habitualmente a presión atmosférica, pero también puede realizarse a presiones más altas o más bajas.

La secuencia de la adición de los componentes de reacción fundamentalmente no tiene importancia. Sin embargo, ha demostrado ser ventajoso cargar inicialmente el compuesto 2-alquilhidroxiaromático en sustancia o en solución, 50 adicionar la fuente de BF₃ en forma de BF₃ gaseoso como producto de adición o como mezcla con un alcohol, tal como se ha descrito antes, y finalmente adicionar el poliisobuteno, igualmente en sustancia o en solución. La reacción puede terminarse por medio de un alcohol, por ejemplo, metanol. Para el acabado, puede lavarse con agua, alcoholes o mezclas de agua-alcohol; a continuación, se seca la fase orgánica según procedimientos habituales, por ejemplo, sobre sulfato de sodio sulfato de magnesio y se retira el disolvente.

55 Los 2-alquilo-poliisobutenilfenoles obtenidos en la etapa a) del procedimiento según la invención son adecuados para una gran cantidad de aplicaciones industriales y, principalmente, para estabilizar material orgánico no vivo frente a la acción de la luz, el oxígeno y el calor; como aditivo para combustibles, así como productos intermedios para la preparación de detergentes de combustibles. Estos campos de uso serán considerados con mayor detalle en lo sucesivo para las composiciones según la invención.

- Los 2-alkil-poliisobutenilfenoles obtenidos en la etapa a) del procedimiento según la invención pueden someterse a una aminoalquilación en la etapa b) como una reacción subsiguiente. Procedimientos adecuados para la preparación de productos de adición de Mannich que contienen poliisobutenilfenol son conocidos en teoría por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en las publicaciones EPA- 0 831 141, WO 01/25293 y WO 01/25294, a las cuales se hace referencia aquí en su totalidad.
- Para la reacción en la etapa b) se emplean preferiblemente los productos de alquilación con poliisobuteno de los compuestos de la fórmula general I, en la cual R^1 representa un residuo de alquilo de C_1-C_{20} y R^2 representa hidrógeno. En una forma especial de realización se emplean los productos de alquilación con poliisobuteno de los compuestos de la fórmula general I, en la cual R^1 representa un residuo de alquilo de C_3-C_{20} , el cual presenta al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario.
- Para la aminoalquilación, el producto de reacción obtenido en la etapa a) puede hacerse reaccionar en la etapa b) con un aldehído, de preferencia formaldehído o un oligómero copolímero del mismo, y al menos una amina que presenta al menos una función amino primaria o al menos una secundaria. También es posible la reacción del producto de reacción obtenido en a) con un producto de adición de aminas primarias con formaldehído, tales como hexahidrotiazinas, por ejemplo, trifenilhexahidrotiazina. Esta reacción también se denomina en lo sucesivo reacción de Mannich.
- Aldehídos preferidos son formaldehído, soluciones de formalina, oligómeros de formaldehído, por ejemplo, trioxano, copolímeros del formaldehído tales como paraformaldehído. Obviamente, también puede emplearse formaldehído gaseoso.
- Aminas adecuadas presentan al menos una función amino primaria o secundaria. Las funciones primarias de amino en el sentido de esta invención son funciones amino de la fórmula HNR^4R^5 , en la cual uno de los residuos R^4 o R^5 representa un átomo de hidrógeno y el otro residuo se selecciona entre sustituyentes diferentes de hidrógeno.
- En el sentido de esta invención, funciones secundarias de amino son funciones amino de la fórmula HNR^4R^5 , en la cual los residuos R^4 y R^5 se seleccionan entre sustituyentes diferentes de hidrógeno.
- De preferencia, los residuos R^4 y R^5 se seleccionan entre hidrógeno, residuos de alquilo de C_1-C_{20} , cicloalquilo de C_3-C_8 y alcoxi de C_1-C_{20} , que pueden estar interrumpidos y/o sustituidos por heteroátomos seleccionados entre N y O, en cuyo caso los heteroátomos pueden portar a su vez sustituyentes seleccionados preferentemente entre H, alquilo de C_1-C_6 , arilo y heteroarilo; o R^4 y R^5 forman comúnmente con el átomo de N al cual están enlazados, un ciclo de 5 o 6 miembros que presentan uno o dos heteroátomos entre N y O y pueden estar sustituidos con uno, dos o tres residuos de alquilo de C_1-C_6 . Además, R^4 y R^5 también pueden representar residuos de arilo y heteroarilo. Los residuos de arilo y heteroarilo presentan opcionalmente uno a tres sustituyentes que se seleccionan, por ejemplo, entre hidroxilo y los residuos antes mencionados de alquilo, cicloalquilo o alcoxi y de poliisobuteno.
- Residuos R^4 , R^5 adecuados son, por ejemplo, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, sec.-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo y n-hexilo, carbo- y heterociclos de 5, 6 y 7 miembros saturados, insaturados o aromáticos, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, xililo, cicloheptilo, naftilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropirranilo, dioxanilo, pirrolidilo, piperidilo, piridilo y pirimidilo.
- Compuestos adecuados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función primaria de amino son, por ejemplo, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec.-butilamina, ter.-butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, anilina y bencilamina.
- Compuestos adecuados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función primaria de amino y en los cuales el residuo R^4 o R^5 representa un residuo de alquilo interrumpidos y/o sustituidos por el heteroátomo O, son, por ejemplo, $CH_3-O-C_2H_4-NH_2$, $C_2H_5-O-C_2H_4-NH_2$, $CH_3-O-C_3H_6-NH_2$, $C_2H_5-O-C_3H_6-NH_2$, $n-C_4H_9-O-C_4H_8-NH_2$, $HOC_2H_4-NH_2$, $HO-C_3H_7-NH_2$ y $HO-C_4H_8-NH_2$.
- Compuestos adecuados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función secundaria de amino son, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, diisobutilamina, disec.-butilamina, di-ter.-butilamina, dipentilamina, dihexilamina, diciclopentilamina, diciclohexilamina y difenilamina.
- Compuestos adecuados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función secundaria de amino y en los cuales el residuo R^4 y R^5 representan residuos de alquilo interrumpidos y/o sustituidos por el heteroátomo O son, por ejemplo, $(CH_3-O-C_2H_4)_2NH$, $(C_2H_5-O-C_2H_4)_2NH$, $(CH_3-O-C_3H_6)_2NH$, $(C_2H_5-O-C_3H_6)_2NH$, $(n-C_4H_9-O-C_4H_8)_2NH$, $(HO-C_2H_4)_2NH$, $(HO-C_3H_6)_2NH$ y $(HO-C_4H_8)_2NH$.
- Compuestos adecuados de la fórmula HNR^4R^5 , en los cuales R^4 y R^5 forman conjuntamente con el átomo de N, al cual están enlazados, un ciclo de 5, 6 o 7 miembros el cual presenta uno o dos heteroátomos seleccionados entre N y O y puede estar sustituido con uno, dos o tres residuos de alquilo de C_1-C_6 , son, por ejemplo, pirrolidina, piperidina, morfolina y piperazina, así como sus derivados sustituidos como N-alkil(de C_1-C_6)-piperazinas y dimetilmorfolina.

- Compuestos adecuados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan residuos de alquilo, interrumpidos y/o sustituidos por N, son alquilendiaminas, dialquilentriaminas, trialquilentetraminas y polialquilpoliaminas, tales como oligo- o polialquilendiaminas, principalmente oligo- o polietileniminas, preferiblemente oligoetileniminas, que se componen de 2 a 20, de preferencia 2 a 10 y de modo particularmente preferido 2 a 6 unidades de etilenimina. Compuestos
- 5 adecuados de este tipo son, principalmente, n-propilendiamina, 1,4-butandiamina, 1,6-hexandiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y polietileniminas, así como sus productos de alquilación que presentan al menos una función primaria o secundaria de amino, por ejemplo, 3-(dimetilamino)-n-propilamina, N,N-dimetiletilendiamina, N,N-dietiletilendiamina y N,N,N',N'-tetrametildietilentriamina. Igualmente adecuada es la etilendiamina.
- Otros compuestos adecuados de la fórmula HNR^4R^5 son los productos de reacción de óxido de alquilo, principalmente óxido de etileno, con aminas primarias, así como productos copolimerizados de óxido de etileno con etilenimina y/o alquil(de C1-C6)-aminas primarias o secundarias.
- 10 Compuestos preferidos de la fórmula HNR^4R^5 son 3-(dimetilamino)-n-propilamina, di[3-(dimetilamino)-n-propil]amina, di[3-(dietilamino)-n-propil]amina, di[2-(dimetilamino)etil]amina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, dicitlohexilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina, dimetilmorfolina, N-metilpiperazina, $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$, $\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$, dietilentriamina, trietilentetramina, N,N-dietiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametildietilentriamina y polietileniminas.
- 15 Compuestos particularmente preferidos de la fórmula HNR^4R^5 son 3-(dimetilamino)-n-propilamina, di[3-(dimetilamino)-n-propil]amina, dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, difenilamina y morfolina.
- En la reacción de Mannich se genera agua de reacción. Por lo regular, esta agua se retira de la mezcla de reacción. El agua de reacción puede retirarse durante la reacción, al final del tiempo de reacción o después de finalizada la reacción, por ejemplo, por destilación. El agua de reacción puede retirarse ventajosamente calentando la mezcla de reacción en presencia de agentes de azeotropía. Como agentes de azeotropía son, por ejemplo, disolventes orgánicos que forman un azeotropo con agua y/o presentan un punto de ebullición por encima del punto de ebullición del agua.
- 20 Agentes de azeotropía particularmente adecuados son parafinas, benceno y compuestos alquilaromáticos, principalmente tolueno, xileno dos y mezclas de compuestos alquilaromáticos con otros hidrocarburos (de alto punto de ebullición). Por lo regular, la eliminación del agua de reacción se realiza a una temperatura que corresponde aproximadamente al punto de ebullición del agente de azeotropía o del azeotropo compuesto por agua y agente de azeotropía.
- 25 Temperaturas adecuadas para eliminar el agua de reacción se encuentran, por lo tanto, a presión normal en el intervalo de 75 a 200 °C, preferiblemente 80 a 180 °C, y de modo particularmente preferible en el intervalo de 80 a 150 °C. Si el agua de reacción se elimina a presión reducida, las temperaturas tienen que reducirse de manera correspondiente a las temperaturas de ebullición disminuidas.
- 30 Temperaturas de reacción adecuadas para la reacción de Mannich se encuentran preferentemente en el intervalo de 10 a 200 °C, principalmente en el intervalo de 20 a 180 °C, por ejemplo, aproximadamente 35 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 120 °C o aproximadamente 140 °C.
- 35 En una forma preferida de realización, la reacción de Mannich y la eliminación del agua de reacción se realizan a presión atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 80 °C, aproximadamente 110 °C o aproximadamente 130 °C con disolventes aromáticos, de preferencia tolueno, xilenos o mezclas de los mismos en calidad de agentes de azeotropía. La reacción de Mannich se realiza de tal manera que los reactantes se combinan en un rango de temperaturas entre 10 y 50 °C, opcionalmente se mezclan en este intervalo de temperaturas y, a continuación, se llevan a la temperatura necesaria para la eliminación por destilación del agua de reacción.
- 40 En la reacción de Mannich realizada en b), se emplean por lo regular 0,5 a 3,0 moles, de preferencia 0,5 a 2,0 moles y principalmente 0,8 a 1,5 moles de aldehído, así como 0,5 a 3,0 moles, de preferencia 0,5 a 2,0 moles y principalmente 0,8 a 1,5 moles de amina, con respecto a 1 mol de 2-alquil-poliisobutenilfenol de la etapa a).
- 45 El procedimiento según la invención es adecuado en primer lugar para la alquilación de fenoles que portan un sustituyente de alquilo ramificado en posición 2 y/o posición 6 con rendimientos muy altos, así como para la preparación de productos de adición de Mannich de los mismos. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, una composición que contiene al menos un 2-alquil-poliisobutenilfenol y/o al menos un producto de adición de Mannich del mismo, que puede obtenerse mediante un procedimiento como el descrito previamente. De preferencia se trata de una composición que puede obtenerse mediante alquilación de al menos un compuesto 2-alquilhidroxiaromático de la fórmula general 1, donde R^1 y/o R^2 representan un residuo de alquilo de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, el cual presenta al menos un átomo de carbono terciario y cuaternario. La composición según la invención presenta principalmente al menos 90 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 95 % en peso de al menos un 2-alquil-poliisobutenilfenol y/o al menos un producto de adición de Mannich del mismo.
- 50 Los 2-alquil-poliisobutenilfenoles y sus productos de adición de Mannich que pueden obtenerse según el procedimiento de la invención, así como las composiciones según la invención son adecuados ventajosamente para
- 55

- estabilizar material orgánico no vivo frente al efecto de la luz, el oxígeno y el calor. Para este uso se emplean preferiblemente 2-alkil-poliisobutenilfenoles y productos de adición de Mannich de los mismos que presentan en posición 2 y/o posición 6 un sustituyente de alquilo ramificado. Estos incluyen, preferentemente, 2-isopropil-4-poliisobutenilfenol, 2-(ter.-butil)-4-poliisobutenilfenol, 2,6-diisopropil-4-poliisobutenilfenol y 2,6-di(ter.-butil)-4-poliisobutenilfenol, así como sus productos de adición de Mannich.
- Las propiedades mecánicas, químicas y/o estéticas de material orgánico no vivo, por ejemplo, de plásticos y pinturas, se empeoran de manera conocida por la acción de luz, oxígeno y calor. Este empeoramiento se muestra habitualmente como amarillamiento, decoloración, formación de grietas o fragilización del material. Con estabilizantes o composiciones estabilizantes que contienen al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o un producto de adición de Mannich del mismo, se logra una buena protección frente al daño de material orgánico por luz, oxígeno y calor. Esto es válido principalmente para 2-alkil-poliisobutenilfenoles y productos de adición de Mannich de los mismos que presentan en posición 2 y/o posición 6 un sustituyente ramificado de alquilo.
- Los componentes empleados se presentan a temperatura ambiente generalmente como líquidos viscosos y, por lo tanto, pueden incorporarse fácilmente en el material que va a estabilizarse distribuirse de manera homogénea.
- Los 2-alkil-poliisobutenilfenoles y/o sus productos de adición de Mannich se adicionan al material orgánico que va a estabilizarse por lo regular en una concentración de 0,005 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 5 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,01 a 2 % en peso, principalmente de 0,05 a 1 % en peso, con respecto al material orgánico antes, durante o después de su preparación.
- Por material orgánico no vivo se entienden, por ejemplo, preparados cosméticos como ungüentos y lociones, formulaciones medicamentosas como píldoras y supositorios, materiales de registro fotográfico, principalmente emulsiones fotográficas, agentes de recubrimiento y plásticos. Estos incluyen, además, aceites minerales, por ejemplo, combustibles de diésel, aceites para motor o lubricantes, grasas lubricantes. Como plásticos que pueden estabilizarse por medio de los estabilizantes según la invención pueden mencionarse, por ejemplo: polímeros de mono- o diolefinas como, por ejemplo, polietileno de baja o de alta densidad, polipropileno, polibuteno-1 lineal, poliisopreno, polibutadieno, así como productos copolimerizados de mono- o diolefinas o mezclas de los polímeros mencionados;
- Poliestireno y también copolímeros de estireno o α -metilestireno con dienos y/o derivados acrílicos como, por ejemplo, estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-metacrilato de etilo, estireno-butadieno-acrilato de etilo, estireno-acrilonitrilo-metacrilato, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS); polímeros que contienen halógeno como, por ejemplo, policloruro de vinilo, policloruro de vinilo, polifluoruro de vinilideno, así como sus copolímeros;
- Polímeros que se derivan de ácidos α,β -insaturados y sus derivados como poliácridatos, polimetacrilatos, poliácridamidas y poliácridonitrilos;
- Polímeros que se derivan de alcoholes y aminas insaturados, o bien de sus derivados de acilo o acetales, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo);
- Poliuretanos, poliamidas, poliureas, poli(éteres de fenileno), poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.
- Los agentes de recubrimiento que se estabilizan con los estabilizantes según la invención incluyen, entre otros, pinturas como pinturas de resina alquídica, pinturas de dispersión, pinturas de resina epóxica, pinturas de poliuretano, pinturas de resina acrílica, pinturas de nitrato de celulosa o barnices tales como barnices para protección de madera.
- Estos estabilizantes son particularmente adecuados para la estabilización de poliuretanos, principalmente poliuretanos termoplásticos. Los 2-alkil-poliisobutenilfenoles que pueden obtenerse en según la etapa a) del procedimiento según la invención, así como las composiciones según la invención, son adecuados ventajosamente como aditivos de combustibles y para la preparación de detergentes para combustibles. Los productos de adición de Mannich de un 2-alkil-poliisobutenilfenol que pueden obtenerse según la etapa b) del procedimiento según la invención y sus composiciones son adecuados ventajosamente como aditivos detergentes en composiciones combustibles y lubricantes.
- Otro objeto de la invención es una composición combustible que contiene una cantidad principal de un combustible de hidrocarburo líquido, así como al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o un producto de adición de Mannich del mismo.
- Los 2-alkil-poliisobutenilfenoles que pueden obtenerse según la invención y sus productos de adición de Mannich se adicionan a los combustibles que se seleccionan de preferencia entre gasolina y combustibles para motores diésel y principalmente gasolinas, en una concentración preferentemente de 0,1 a 40000 ppm en peso. El uso de los 2-alkil-poliisobutenilfenoles según la invención y sus productos de adición de Mannich en combustibles, principalmente en gasolinas, conduce a un mejoramiento de las propiedades del aceite para motor (aceite lubricante;

lubricating oil) de motores de combustión interna a los cuales llega durante la operación de los motores. Principalmente mejoran las propiedades estabilizantes (ante todo, las antioxidantes) y reductoras de desgaste por rozamiento del aceite para motor, así como su viscosidad. Además, pueden conducir a un consumo reducido de combustible. De manera adecuada, al usar los 2-alkuil-poliisobutenilfenoles según la invención y sus productos de adición de Mannich en combustibles para mejorar las propiedades del aceite de motor (aceite lubricante) de motores de combustión interna, se procede de manera análoga a los procedimientos conocidos del estado de la técnica, tal como se describen, por ejemplo, en las publicaciones WO 03/091365 o WO 94/22988, a cuyo contenido se hace referencia en su integridad.

Otro objeto de la invención es una composición lubricante que contiene una cantidad principal de un lubricante líquido, semisólido o sólido, así como una cantidad activa de detergente de al menos un 2-alkuilpoliisobutenilfenol y/o un producto de adición de Mannich del mismo.

Las composiciones según la invención descritas previamente son adecuadas de manera ventajosa para mejorar la termoestabilidad y/o para reducir las sedimentaciones en el circuito del combustible y en el sistema de combustión de las turbinas como se emplean, por ejemplo, en calidad de motores de avión. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, una composición combustible para turbinas que contiene un combustible para turbinas (jet fuel) y una composición tal como se ha descrito previamente.

La composición combustible para turbinas contiene una cantidad principal de un combustible líquido para turbinas, en cuyo caso este puede ser, por ejemplo, un combustible para turbinas habitual en la aviación civil o militar. Esto incluye, por ejemplo, combustibles de la denominación Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100. Jet A y Jet A-1 con especificaciones de combustible para turbinas que pueden obtenerse comercialmente a base de kerosene. Las normas correspondientes son ASTM D 1655, así como DEF STAN 91-91. Jet B es otro combustible de corte estrecho a base de fracciones de nafta y de kerosene. JP-4 es equivalente a Jet B. JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100 son combustibles de turbina militares, tal como se emplean, por ejemplo, en la marina y la fuerza aérea. Estas normas designan parcialmente formulaciones que ya contienen otros aditivos como inhibidores de corrosión, inhibidores de congelación, disipadores estáticos, etc.

Los 2-alkuil-poliisobutenilfenoles según la invención y/o sus productos de adición de Mannich pueden adicionarse a las composiciones de combustibles para turbinas individualmente, como mezcla y opcionalmente en combinación con otros aditivos conocidos per se.

Aditivos adecuados que pueden estar contenidos en las composiciones combustibles para turbinas según la invención comprenden detergentes, inhibidores de corrosión, antioxidantes, tales como ter-butilfenoles estéricamente impedidos o N-butilfenilendiaminas, desactivantes de metal como N,N'-disaliciliden-1,2-diaminopropano, solubilizantes, antiestáticos tales como Stadis 450, biocidas, agentes anti-congelación tales como éter metílico de dietilenglicol, y mezclas de los mismos.

Aditivos a) preferidos son compuestos derivados de anhídrido de ácido succínico con residuo de hidrocarburo de cadena larga. Éstos pueden presentar otros grupos funcionales que se seleccionan preferentemente entre grupos hidroxilo, amino, amido y/o imido. Aditivos preferidos son los derivados correspondientes de anhídrido de ácido polialquenilosuccínico, los cuales, por ejemplo, pueden obtenerse mediante reacción de polialquenos con anhídrido de ácido maleico por una ruta térmica o mediante hidrocarburos clorados. El peso molecular numéricamente medio de los residuos de hidrocarburo de cadena larga se encuentra preferentemente en un intervalo de aproximadamente 200 a 10000, de modo particularmente preferido 400 a 5000, principalmente 600 a 3000 y especialmente 650 a 2000.

Estos residuos de hidrocarburo de cadena larga se derivan preferentemente de poliisobutenos convencionales y principalmente de los poliisobutenos reactivos antes mencionados. Como aditivos a) son de particular interés los derivados de anhídridos de ácido polialquenilosuccínico con amoníaco, monoaminas, poliaminas, monoalcoholes y polioles. Poliaminas preferidas para la derivatización comprenden etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, etc. Alcoholes adecuados comprenden alcoholes monohídricos como etanol, alcohol alílico, dodecanol y alcohol bencílico; alcoholes polihídricos como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, manitol y sorbitol.

Derivados de anhídrido de ácido succínico a) adecuados como aditivos se describen, por ejemplo, en las publicaciones 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 las cuales se hace referencia aquí en su integridad.

Aditivos b) adecuados son ésteres de tiosfosonato de polialquenilo. El residuo de polialquenilo de estos ésteres representa preferentemente un peso molecular numéricamente medio en el intervalo de aproximadamente 300 a 5000, de modo particularmente preferido 400 a 2000 y principalmente 500 a 1500. El residuo de polialquenilo se derivan preferentemente de poliolefinas, tal como ha sido descrito antes en el caso del componente a) como residuo de hidrocarburo de cadena larga. Estos son especialmente residuos de polialquenilo que se derivan de poliisobutenos convencionales o reactivos. Procedimientos adecuados para la preparación de ésteres de

tiofosfonato de polialqueno adecuados mediante la conversión de una poliolefina con un agente de tiofosforilación se describen, por ejemplo, en la publicación US 5,725,611 a la cual se hace referencia aquí.

5 Aditivos c) adecuados son productos de adición de Mannich que son diferentes de los productos de adición de Mannich según la invención. Productos de adición de este tipo se obtienen teóricamente mediante reacción de Mannich de compuestos hidroxiaromáticos, principalmente fenol y derivados del fenol, con aldehídos y mono- o poliaminas. De preferencia, estos son productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobutenos con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dimetilaminopropilamina, etc. Productos de adición de Mannich que son adecuados y los procedimientos para su preparación se describen, por ejemplo, en las publicaciones US 5,876,468, EP-A-831 141, EP-A-1 233 990 y EP-A-1 226 188, a las cuales se hace referencia aquí en su integridad.

10 La composición combustible para turbinas según la invención contiene al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o un producto de adición de Mannich del mismo, tal como se ha descrito antes, en una cantidad de 0,0001 a 1 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,001 a 0,5 % en peso, principalmente 0,01 a 0,2 % en peso y especialmente de 0,01 a 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición combustible para turbinas.

15 Los componentes a) a c) adicionales, así como también otros de los componentes adicionales antes mencionados, pueden emplearse en cantidades de 0,0001 a 1 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,6 % en peso y principalmente 0,0015 a 0,4 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición combustible para turbinas.

20 Otro objeto de la solicitud es un concentrado aditivo para combustibles para turbinas que contiene al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o producto de adición de Mannich del mismo, tal como se ha descrito antes, opcionalmente al menos un solubilizante, así como opcionalmente al menos otro aditivo que se selecciona entre los descritos previamente.

25 Solubilizantes adecuados son, por ejemplo, fracciones resultantes durante la refinación de petróleo, como kerosene, nafta o brightstock. Además, son adecuados los hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos tales como Solvent Naftha pesada, Solvesso® o Shellsol® y mezclas de estos disolventes y diluyentes.

El polímero según la invención se presenta en los concentrados preferentemente en una cantidad de 0,1 a 100 % en peso, de modo particularmente preferido de 1 a 80 % en peso y principalmente de 10 a 70 % en peso, con respecto al peso total del concentrado.

30 Los 2-alkil-poliisobutenilfenoles según la invención y sus productos de adición de Mannich son adecuados de manera ventajosa para mejorar la termo estabilidad de combustibles para turbinas. Además, también son adecuados para reducir las sedimentaciones en el circuito de combustible y el sistema de combustión de las turbinas, principalmente turbinas de avión. Otro objeto de la invención también es, por lo tanto, el uso de al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol según la invención y/o un producto de adición de Mannich del mismo para estos campos de aplicación.

35 La invención se explica por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1)

Alquilación con complejo de BF₃-fenol como catalizador

40 En un matraz de 2 l con cuatro cuellos, que está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo, se disuelven 65 g de o-cresol en 20 ml de tolueno. Luego se adicionan 11,8 g de complejo de BF₃-fenol (1:2, mol:mol) y gota a gota se agregan 300 g de poliisobuteno (M_n = 1000 Dalton, M_w/M_n = 1,6; Glissopal® 1000) en 300 ml de n-hexano a 20 hasta 30 °C y se sigue agitando durante 16 h. La mezcla de reacción se lava una vez con solución de amoníaco al 25 % y cinco veces con 500 ml de agua, se seca sobre Na₂SO₄ y se concentra en el evaporador de rotación a 160 °C/5 mbares.

45 325 g de aceite, según RMN ¹H ^{a)}

2-Metil-4-poliisobutenilfenol (δ: 6,66 ppm doblete, 7,04 ppm doblete de dobletes, 7,09 ppm doblete, cada 1H; 2,24 ppm singlete 3H) y 10 % molar de 4-poliisobutenilfenol (6,73 ppm doblete, 7,22 ppm doblete cada 2H)

Ejemplo comparativo 2)

Alquilación con complejo de BF₃-éter dietílico como catalizador

50 En un matraz de 1 l con cuatro cuellos, que está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo, se disuelven 60 g de 2-ter.-butilfenol en 14 ml de BF₃-eterato. Luego se adicionan gota a gota 200 g de poliisobuteno (M_n = 1000 dalton, M_w/M_n = 1,6; Glissopal® 1000) en 200 ml de n-hexano a 19 a 23 °C y se sigue agitando durante

16 h. La mezcla de reacción se lava tres veces con 500 ml de metanol y se concentra en el evaporador de rotación a 140 °C/5 mbares.

180 g de aceite, según RMN-¹H^{a)} (en % molar):

5 17 % de 2-ter.-butil-4-poliisobutenilfenol (δ : 6,57 ppm doblete, 7,15 ppm doblete de dobletes, 7,26 ppm doblete, cada 1H; 1,40 ppm 9H) y

7 % de 4-poliisobutenilfenol (δ : 6,73 ppm doblete, 7,22 ppm doblete cada 2H)

76 % de poliisobuteno con enlace doble trasladado

Ejemplo comparativo 3)

Alquilación con CF₃-SO₃H como catalizador

10 En un matraz de 1 l con cuatro cuellos, que está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo, se disuelven 41,2 g de 2-ter.-butilfenol en 10 ml de tolueno. Luego se agregan gota a gota 5 g de CF₃-SO₃H y 200 g de poliisobuteno (M_n = 1000 dalton, M_w/M_n = 1,6; Glissopal® 1000) en 100 ml de n-hexano a 19 a 25 °C zugetropft y se sigue agitando durante 16 h. La mezcla de reacción se lava una vez con solución de amoníaco al 5 % y tres veces con 500 ml de metanol y se concentra en el evaporador de rotación a 120 °C/5 mbares.

15 200 g de aceite, según RMN-¹H^{a)} (en % molar):

20 % de mezcla de compuestos aromáticos, no pueden detectarse isómeros individuales

80 % de poliisobuteno con enlace doble trasladado

Ejemplo 4 (según la invención)

20 En un matraz de 4 l con cuatro cuellos, que está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo, se disuelven 300 g de 2-ter.-butilfenol en 200 ml de tolueno. Luego se inyectan 3,5 g de BF₃ a 0 a 5 °C y a continuación se agregan gota a gota 1000 g de poliisobuteno (M_n = 1000 dalton, M_w/M_n = 1,6; Glissopal® 1000) en 400 ml de n-hexano a 0 a 10 °C y se sigue agitando durante 2 h. La reacción se determina con 200 ml de metanol y se lava dos veces con 1,5 l de metanol y se concentra en el evaporador de rotación a 160 °C/5 mbares.

970 g de aceite, según RMN-¹H^{a)} (en % en peso):

25 > 95 % de 2-ter.-butil-4-poliisobutenilfenol (δ : 6,57 ppm doblete, 7,15 ppm doblete de dobletes, 7,26 ppm doblete, cada 1H; 1,40 ppm 9H) y además, pequeñas cantidades de 2-t.-butilfenol

Ejemplo 5 (no según la invención)

30 En un matraz de 4 l con cuatro cuellos, que está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo, se disuelven 300 g de 2-ter.-butilfenol en 200 ml de tolueno. Luego se agregan gota a gota a 0 a 5 °C 10 g de complejo BF₃/MeOH 1:1,1 y, a continuación, se agregan gota a gota 1000 g de poliisobuteno (M_n = 1000 dalton, M_w/M_n = 1,6; Glissopal® 1000) en 400 ml de n-hexano a 0 a 10 °C y se sigue agitando durante 2 h. La reacción se interrumpe con 200 ml de metanol y se lava con 1 l de metanol y se concentra en el evaporador de rotación a 160 °C/5 mbares.

958 g de aceite, según RMN-¹H^{a)} (en % en peso):

35 ca. 95 % de 2-ter.-butil-4-poliisobutenilfenol (δ : 6,57 ppm doblete, 7,15 ppm doblete de dobletes, 7,26 ppm doblete, cada 1H; 1,40 ppm 9H) y además pequeñas cantidades de 2-ter.-butilfenol.

Ejemplo 6 (según la invención)

40 En un matraz de 4 l con cuatro cuellos, que está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo, se cargan inicialmente 324 g de 2-metilfenol en 100 ml de tolueno. Luego, a temperatura ambiente, se inyectan 8,5 g de BF₃ y, a continuación, se agregan 1500 g de poliisobuteno (M_n = 1000 dalton, M_w/M_n = 1,6; Glissopal® 1000) en 200 ml de n-hexano, en cuyo caso la temperatura interna se incrementa a 30 °C. Se sigue agitando durante una noche a temperatura ambiente. La reacción se termina con 500 ml de metanol y se lava con 1 l de metanol y se concentra en el evaporador de rotación a 150 °C/5 mbares.

1530 g de aceite, según RMN-¹H^{a)} (en % en peso):

45 > 95 % de 2-metil-4-poliisobutenilfenol (δ : 6,66 ppm doblete, 7,04 ppm doblete de dobletes, 7,09 ppm doblete, cada 1H, 2,24 ppm singlete 3H) y además pequeñas cantidades de 2-metilfenol

Ejemplo 7 (según la invención)

5 En un matraz de 4 l con cuatro cuellos, que está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo, se cargan inicialmente 272 g de 2-iso-propilfenol en 100 ml de tolueno. Luego, a 0 hasta 5 °C se inyectan 10 g de BF₃ y, a continuación, se agregan 1000 g de poliisobuteno (M_n = 1000 dalton, M_w/M_n = 1,6; Glissopal® 1000) en 400 ml de n-hexano, en cuyo caso la temperatura interna se incrementa a 10 °C. Se sigue agitando durante una noche a temperatura ambiente. La reacción se termina con 500 ml de metanol y se lava dos veces con 1 l de metanol y se concentra en el evaporador de rotación a 150 °C/5 mbares.

950 g de aceite, según RMN-¹H^{a)} (en % en peso):

> 95 % de 2-iso-propil-4-poliisobutenilfenol (δ: 6,64 ppm doblete, 7,01 ppm doblete de dobletes, 7,18 ppm doblete, 3,19 ppm hepteto cada 1H, 1,24 ppm doblete, 6H) y además pequeñas cantidades de 2-iso-propilfenol

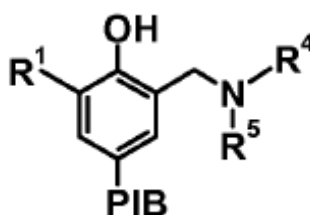
10 Ejemplo 8 (aminoalquilación según Mannich)

15 En un matraz de 0,5 l con cuatro cuellos, el cual está equipado con agitador, termómetro y embudo de goteo y separador de agua se disuelven 100 g de 2-ter.-butil-4-poliisobutenilfenol (del ejemplo 4) en 100 ml de xileno. Luego se agregan 12 g de solución de formaldehído al 30 % y se agregan gota a gota 13,5 g de solución de dimetilamina al 40 %. Bajo un vigoroso reflujo se retira el agua hasta que pasa el xileno claramente. La solución se concentra a 140 °C, 5 mbares en el evaporador de rotación.

105 g de aceite, según RMN-¹H^{b)}

2-ter.-Butil-4-poliisobutenil-6-(N,N-dimetilamino)metilfenol (δ: 7,15 ppm doblete, 6,79 ppm doblete, cada 1H, 3,58 ppm singlete 2H)

De manera análoga al ejemplo 8, se preparan:



20

Ejemplo No.	M _n (PIB) Dalton	R ¹	R ⁴ = R ⁵	δ _{aromático1} ppm	δ _{aromático2} ppm	δ _{bencilo} ppm
9	1000	CH ₃	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	6,99	6,79	3,58
10	1000	CH ₃	-C ₂ H ₄ -OH	7,09	7,03	3,82
11	1000	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉	7,06	6,78	3,58
12	1000	i-C ₃ H ₇	CH ₃	7,07	6,77	3,58
13	1000	i-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₄ -OH	7,10	6,81	4,63
14	1000	ter.-C ₄ H ₉	CH ₃	7,15	6,78	3,58
15	1000	ter.-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ -OH	7,19	6,83	3,83
16	1000	ter.-C ₄ H ₉	C ₅ H ₆	7,12	6,3	4,60
17	1800	ter.-C ₄ H ₉	CH ₃	7,15	6,78	3,58
18	800	ter.-C ₄ H ₉	CH ₃	7,15	6,78	3,58
19	300	ter.-C ₄ H ₉	CH ₃	7,16	6,79	3,58

Ejemplo 20

25 En un matraz de 0,5 l con cuatro cuellos, el cual está equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo, se disuelven 100 g de 2-metil-4-poliisobutenilfenol (del ejemplo 6) en 100 ml de xileno. Luego se agregan 15 g de trifetilhexahidrotiazina y se hierve durante 1 h bajo reflujo vigoroso. La solución se vuelve transparente. La solución se concentra a 160 °C, 3 mbares en el evaporador de rotación.

108 g de aceite, según RMN-¹H^{b)}

2-Metil-4-poliisobutenil-6-(N-fenilamino)metilfenol (δ: 6,97 ppm doblete, 6,84 ppm doblete, cada 1H, 4,58 ppm singlete 2H)

30 Todas las RMN: 16 barridos, 400 MHz, CD₂Cl₂

^{a)}: se indican los desplazamientos de protones aromáticos y del grupo 2-alquilo

b). se indican los desplazamientos de los protones aromáticos y del grupo bencilo

Ejemplo 21 (mejoramiento de la estabilidad térmica de combustibles para turbinas (jet fuels))

5 Se empleó un combustible para turbinas de la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91 o ASTM D 1655. La verificación de la termo estabilidad se efectuó según el procedimiento de JFTOT-Breakpoint de acuerdo con ASTM D 3241. En el combustible para turbinas no adicionado se determinó un valor de 250 °C. En un combustible al que se había adicionado 100 mg/l de un producto de adición de Mannich según la invención, de acuerdo con el ejemplo 8, se midió un valor de 270 °C.

Ejemplo 22 (verificación de la estabilidad térmica)

10 Se empleó el mismo combustible que en el ejemplo 20. El empleo de aditivos se efectuó a su vez con 100 mg/l de una composición según el ejemplo 8. En un matraz de vidrio de tres cuellos, el cual estaba equipado con agitador, condensador de reflujo y termómetro, se condujeron, primero a temperatura ambiente, 5 l de aire en el transcurso de 1 h a través de 150 ml del combustible que se iba investigar. A continuación, el combustible fue calentado a 140 °C con ayuda de un baño de aceite y se agitó durante otras 5 h a esta temperatura. Después de enfriar a temperatura ambiente, toda la cantidad de combustible fue filtrada a través de un filtro de membrana de 0,45 µm. A continuación, 15 el residuo del filtro fue secado después de 45 minutos en la cabina de secado a 115 °C y, después de un secado subsiguiente de 2 horas al vacío en el desecador, fue determinado gravimétricamente.

Valor de blanco (sin aditivo): 4,4 mg

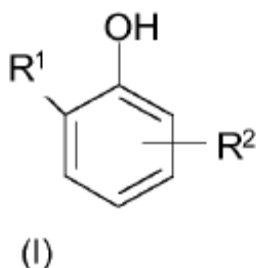
Según la invención (adicionado con 100 mg/l del ejemplo 8): 2,6 mg

20 Empleando el aditivo según la invención, fue posible reducir ostensiblemente la cantidad de partículas resultantes por la carga térmica del combustible para turbinas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de 2-alkil-poliisobutenilfenoles y sus productos de adición de Mannich, en el cual se ponen en contacto

- 5 a) al menos un compuesto 2-alkilohidroxiaromático que se selecciona entre compuestos de la fórmula general I



en la cual

R¹ representa alquilo de C₁-C₂₀ y

- 10 R² representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀, hidroxilo o alquilo de C₂-C₄₀₀₀, que está interrumpido por al menos una agrupación que se selecciona entre O, S y NR³, en cuyo caso R³ representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo,

- 15 con una fuente catalíticamente efectiva de BF₃, que es capaz de formar complejos con el compuesto de 2-alkilhidroxilo y se alquila con poliisobutenos que en esencia son etilénicamente monoinsaturados y en esencia son homopoliméricos y que tienen un peso molecular numéricamente medio M_n en el intervalo de 200 a 500000 y contienen al menos un 50 % molar, con respecto a la cantidad total de macromoléculas de poliisobutenos, de enlaces dobles dispuestos terminalmente que son enlaces dobles de vinilo o enlaces dobles de vinilideno,

seleccionándose la fuente de BF₃ empleada en la etapa a) entre complejos de BF₃ que tienen al menos uno de los complejos 2-alkilhidroxiaromáticos empleados en la etapa a).

2. Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de productos de adición de Mannich de 2-alkil-poliisobutenilfenoles, en el cual adicionalmente

- 20 b) los 2-alkil-poliisobutenilfenoles obtenidos en la etapa a) se someten a una aminoalquilación.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el poliisobutileno empleado para la alquilación en la etapa a) presenta un peso molecular numéricamente medio M_n en el intervalo de 200 a 1000.

- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la puesta en contacto del compuesto 2-alkilhidroxiaromático con la fuente de BF₃ y la alquilación con los poliisobutenos se efectúa a una temperatura de como máximo 40 °C, preferiblemente de como máximo 30 °C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la puesta en contacto del compuesto 2-alkilhidroxiaromático con la fuente de BF₃ se efectúa a una temperatura de como máximo 20 °C, preferiblemente de como máximo 10 °C.

- 30 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual R¹ y/o R² representan un residuo de alquilo de C₃-C₂₀, el cual presenta al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual R¹ representa un residuo alquilo de C₁-C₂₀ y R² representa hidrógeno y los 2-alkil-poliisobutenilfenoles obtenidos en la etapa a) se someten a una aminoalquilación en la etapa b).

- 35 8. Procedimiento según las reivindicación 1 o 2, en el cual R² representa un residuo diferente de hidrógeno que se encuentra enlazado al anillo de benceno en posición 6.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual R¹ representa iso-propilo o ter-butilo y R² representa hidrógeno y los 2-alkil-poliisobutenilfenoles obtenidos en la etapa a) se someten a una amino-alquilación en la etapa b).

10. Composición que contiene al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o al menos un producto de adición de Mannich del mismo, obtenidos mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 5 11. Composición según la reivindicación 10, que puede obtenerse mediante alquilación de al menos un compuesto 2-alkilhidroxi aromático de la fórmula general I, en la cual R¹ y/o R² representan un residuo alquilo de C₁-C₂₀, el cual presenta al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario.
12. Composición según la reivindicación 11 que presenta al menos un 90 % en peso de al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o al menos un producto de adición de Mannich del mismo.
13. Composición según una de las reivindicaciones 10 a 12 en forma de una composición combustible que contiene una cantidad principal de un combustible de hidrocarburo líquido.
- 10 14. Composición según una de las reivindicaciones 10 a 12 en forma de una composición lubricante que contiene una cantidad principal de un lubricante líquido, semisólido o sólido.
15. Composición combustible para turbinas que contiene un combustible para turbinas (jet fuel) y una composición tal como se define en una de las reivindicaciones 10 a 12.
16. Concentrado aditivo para combustibles para turbinas que contiene
- 15 - al menos una composición tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 a 12,
 - opcionalmente al menos un diluyente,
 - opcionalmente al menos un aditivo.
17. Uso de una composición que contiene 2-alkil-poliisobutenilfenol, tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 a 12, como aditivo de combustible y para la preparación de detergentes de combustible.
- 20 18. Uso de un producto de adición de Mannich de una composición que contiene 2-alkil-poliisobutenilfenol, tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 a 12, como aditivo detergente en composiciones combustibles y lubricantes.
- 25 19. Uso de al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o de al menos un producto de adición de Mannich del mismo, obtenidos mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, para el mejoramiento de la estabilidad térmica de combustibles para turbinas.
20. Uso de al menos un 2-alkil-poliisobutenilfenol y/o al menos un producto de adición de Mannich del mismo, obtenidos mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, como aditivo para combustibles para turbinas para disminuir sedimentaciones en el sistema combustible y/o en el sistema de combustión de una turbina.