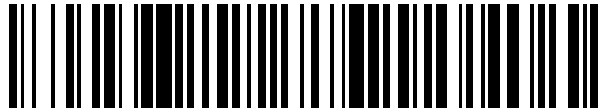


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 076**

51 Int. Cl.:

C07C 323/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2009 PCT/US2009/050410**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2010 WO10011523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2009 E 09790341 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2323975**

54 Título: **Antioxidantes multi-anillo con propiedades antidesgaste**

30 Prioridad:

21.07.2008 US 82446 P

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

08.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SABAH, MAHMOOD

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 730 076 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

Antioxidantes multi-anillo con propiedades antidesgaste

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos compuestos multi-anillo y mezclas de productos que tienen propiedades antioxidantes y antidesgaste, su preparación y sus usos.

10 Antecedentes

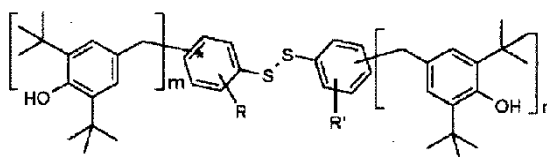
Es bien sabido que una amplia variedad de materiales orgánicos son susceptibles de degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, especialmente cuando se encuentran a temperaturas elevadas. Tales materiales orgánicos incluyen, por ejemplo, gasolinas, combustibles diésel, combustibles para quemadores, turbinas de gas y combustibles para reactores, fluidos de transmisión automática, aceites para engranajes, aceites lubricantes para motores, polímeros termoplásticos, caucho natural y sintético, y similares. A lo largo de los años, se han dedicado considerables esfuerzos al descubrimiento y desarrollo de compuestos capaces de minimizar la degradación de uno o más de dichos materiales. A medida que las condiciones de uso y exposición de dichos materiales a diversos entornos que contienen oxígeno van cambiando a lo largo de los años, persiste el deseo de nuevos inhibidores de la oxidación (también conocidos como antioxidantes) eficaces.

La oxidación de aceites y lubricantes durante el uso sirve como un ejemplo de esta tendencia de cambio a lo largo de los años. Aunque se sabe desde hace mucho tiempo que los aceites y lubricantes se oxidan durante el uso, lo que lleva a la formación de ácidos orgánicos y otros productos oxigenados perjudiciales, la creciente complejidad de los motores automotrices modernos y las diversas máquinas de alta velocidad y sus requisitos generales para un mejor rendimiento y un mantenimiento menos frecuente ha dado lugar a una necesidad vital de nuevos inhibidores de la oxidación efectivos capaces de funcionar efectivamente en estas condiciones cambiantes. Para muchas aplicaciones de lubricantes, los nuevos antioxidantes capaces de funcionar a temperaturas elevadas y que también poseen propiedades antidesgaste serían una contribución bienvenida. El documento SU391124 divulga 2,2',6,6'-tetra(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilio o ditiobisfenol útil como antioxidantes de poliolefina.

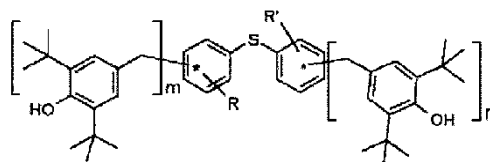
Esta invención aborda los problemas y necesidades anteriores.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición que comprende material orgánico normalmente susceptible de degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, material con el que se ha mezclado un producto antioxidante multi-anillo en una cantidad suficiente para inhibir dicha degradación oxidativa, en la que el material orgánico es un aceite de viscosidad lubricante o una composición de combustible líquido, y en la que el antioxidante multi-anillo tiene la fórmula de



o

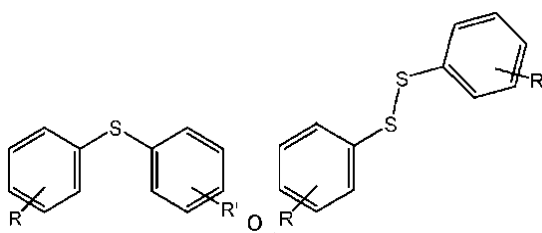


45 en la que:

- R y R' se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁₋₄;
- m es 0-4; y
- 50 n es, independientemente, 1-4.

También se proporciona un proceso para formar la composición definida anteriormente, proceso que comprende reunir en un medio de reacción líquido:

55 a) al menos un compuesto que tiene la fórmula:



en la que R y R' se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁₋₄ (reactante (a)); y
 b) 2,6-di-terc-butilfenol que tiene en su posición 4 un grupo metoximetilo, un grupo carboximetilo o un grupo
 hidroximetilo (reactante (b)),
 para formar un producto antioxidante multi-anillo, seguido de la mezcla del producto antioxidante multi-anillo con
 un aceite de viscosidad lubricante o una composición de combustible líquido.

En la presente memoria se describen nuevos compuestos y nuevas mezclas de compuestos. Estos compuestos y
 mezclas de compuestos son compuestos multi-anillo que comprenden al menos un compuesto hidrocarburo
 aromático con puente de azufre sustituido en al menos uno de sus anillos aromáticos por al menos uno
 estéricamente

Por conveniencia, los compuestos aromáticos unidos al azufre multi-anillo de esta invención, ya sea en la forma de
 (i) compuestos aislados individuales, (ii) mezclas de dos o más compuestos individuales aislados, o (iii) mezclas que
 comprenden productos formados por la reacción de los reactantes (a) y (b) y cuyas mezclas después del
 procesamiento de la mezcla del producto de reacción no contienen más de aproximadamente 1 % en peso de
 disolvente de reacción y residuos de catalizador, a menudo se hace referencia a ellos en lo sucesivo como un
 compuesto de esta invención o compuestos de esta invención, dependiendo del contexto.

Debido a su composición, los compuestos de esta invención se consideran eficaces para inhibir el deterioro oxidativo
 prematuro de sustancias normalmente susceptibles de degradación oxidativa a lo largo del tiempo durante el uso o
 el almacenamiento. Además, se considera que estos nuevos compuestos multi-anillo sirven como antioxidantes a
 temperaturas elevadas y contribuyen a las propiedades antidesgaste de los lubricantes, como los aceites para
 engranajes, los fluidos de transmisión, los aceites para motores y, en general, los lubricantes que operan en
 condiciones que generan fricción, suponen una tarea pesada o en condiciones de presión extrema. Por lo tanto, esta
 invención también proporciona lubricantes y otras sustancias normalmente susceptibles de degradación oxidativa en
 presencia de aire u oxígeno durante el uso o almacenamiento, especialmente a temperaturas elevadas, con las que
 se han mezclado o incorporado de otra manera estos nuevos compuestos o productos multi-anillo. Esta invención
 también proporciona un proceso de mezcla de cantidades antioxidantes y/o antidesgaste de los compuestos de esta
 invención con sustancias normalmente susceptibles de degradación oxidativa a lo largo del tiempo, especialmente
 cuando se encuentran a temperaturas elevadas, y más especialmente cuando operan en condiciones que generan
 fricción o en condiciones de presión extrema.

Los compuestos descritos en la presente memoria pueden producirse mediante un proceso que comprende reunir
 en un medio de reacción líquido:

- a) al menos un reactante (a) como se definió anteriormente en el que n es preferiblemente de 1 a 3, y más
 preferiblemente de 1 a 2, cuando m es 0; y
- b) al menos un 2,6-di-terc-butilfenol estéricamente impedido que tiene en su posición 4 un grupo metoximetilo, un
 grupo carboximetilo o un grupo hidroximetilo;

en presencia de un catalizador de alquilación ácido.

Para que tenga lugar la reacción, el medio de reacción estará, por supuesto, a una temperatura a la que se produce
 la formación del compuesto o compuestos deseados de esta invención. Normalmente, son adecuadas temperaturas
 en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 °C.

Los preferidos como reactante (b) son el 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol y el 2,6-di-terc-butil-4-acetoxifenol
 (también llamado acetato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo) debido a la facilidad con la que se pueden producir y a
 los altos rendimientos de productos deseados que se pueden lograr con su uso.

La siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas ilustran y describen esta invención.

Descripción detallada de la invención

Normalmente, las moléculas individuales de tales mezclas de productos de sulfuro de diarilo sustituidas tendrán
 hasta aproximadamente 4 de tales restos 3,5-di-terc-butilbencilo estéricamente impedidos como sustituyentes en el
 anillo. Las mezclas de productos de diarilsulfuro sustituidos formadas comprenderán normalmente algunos

diarilsulfuros no sustituidos, algunos diarilsulfuros monosustituidos, algunos diarilsulfuros disustituidos y algunos diarilsulfuros trisustituidos, estando constituida dicha sustitución por restos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxilo estéricamente impedidos. Se contempla que se puedan producir algunos diarilsulfuros tetrasustituidos, algunos pentasustituidos y algunos hexasustituidos usando cantidades en exceso de compuesto b) y temperaturas elevadas durante su síntesis.

Además, todos o algunos de estos grupos benceno pueden sustituirse por grupos alquilo C₁₋₄ de cadena corta. Sin embargo, desde el punto de vista de la disponibilidad y la facilidad de preparación, los anillos aromáticos, R, son preferiblemente anillos de benceno de 6 miembros libres de sustitución con alquilo.

Los compuestos descritos en la presente memoria, cuando están en forma de mezclas de dos o más compuestos individuales de fórmula (I), cuyas mezclas pueden formarse mezclando juntos compuestos individuales aislados de fórmula (I), pueden estar en cualquier proporción entre sí.

Cuando están en forma de mezclas preferidas comprendidas por productos formados por la reacción de los reactantes (a) y (b) de las cuales el disolvente de reacción y los residuos del catalizador se han eliminado al menos de forma sustancialmente completa, los componentes individuales de los compuestos también pueden estar en proporciones variadas unos respecto de los otros. Por ejemplo, cuando se usa un exceso molar adecuadamente grande de reactante (a), se pueden producir mezclas en las cuales la cantidad del compuesto o compuestos de fórmula (I) sustituido por un resto 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo estéricamente impedido es el principal producto formado en la reacción. Cuando se usa el reactante (a) y (b) en otras proporciones, normalmente se forma una mezcla en la que los restos principales de mono-, di- y trisustitución por 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo son los componentes principales de la mezcla y la sustitución tetra, penta y hexa por 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo son los componentes minoritarios de la mezcla del producto.

Las mezclas actualmente preferidas de compuestos de fórmula (I) son aquellas en las que las proporciones relativas del compuesto(s) de fórmula (I) son las siguientes:

- 1) de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de un compuesto(s) de fórmula (I) con un resto 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo estéricamente impedido en la molécula,
- 2) de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 % en peso de un compuesto(s) de fórmula (I) con dos restos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo estéricamente impedidos en la molécula,
- 3) de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 % en peso de un compuesto(s) de fórmula (I) con tres restos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo estéricamente impedidos en la molécula,
- 4) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso de compuesto(s) de fórmula (I) con cuatro restos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo estéricamente impedidos en la molécula,
- 5) comprendiendo el resto hasta el 100 % reactante (a) no sustituido y/u otros productos de reacción.

De los compuestos monoméricos descritos en la presente memoria, los de fórmula (I) en la cual m es 0 y n está en el intervalo de 1 a 3 se prefieren debido a la facilidad de síntesis, siendo incluso más preferidos aquellos en los que n es 1 por este motivo descrito en la presente memoria.

Desde el punto de vista de la utilidad como agentes antioxidantes y antidesgaste en aceites de viscosidad lubricante, se prefieren los compuestos que están en estado líquido a una o más temperaturas por debajo de 100 °C, ya que pueden mezclarse fácilmente con los aceites.

Compuestos preferidos son aquellos de fórmula (I) que tienen una solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos de al menos 10 gramos por litro a 25 °C y que (i) están en estado líquido a 25 °C, o (ii) es un sólido a 25 °C y tiene un punto de fusión por debajo de unos 100 °C.

Como puede verse a partir de la fórmula (I), los compuestos descritos en la presente memoria, ya sea en forma de un compuesto individual o mezclas de dos o más de tales compuestos, pueden variar ampliamente en su estructura.

Reactante (a)

El reactante (a) puede ser uno o más diarilsulfuros. Tales compuestos pueden representarse por la fórmula:



en la que los grupos R pueden ser iguales o diferentes y son grupos fenilo que pueden ser no sustituidos o sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de grupos alquilo C₁₋₄. En la fórmula anterior, n es un número que puede estar en el intervalo de 1 a 2, y aún más preferiblemente, n es 1. Se pueden usar mezclas de dos o más arilsulfuros de la Fórmula (III) anterior para preparar los compuestos.

Los arilsulfuros para su uso en la preparación de los compuestos de esta invención son monosulfuros de diarilo o disulfuros de diarilo en los que los dos grupos arilo son dos grupos fenilo que pueden contener uno o más alquilo C₁₋

4 y más preferiblemente alquilo C₁₋₂, y aún más preferiblemente, sustituyentes metilo, con la condición de que al menos uno de los grupos fenilo de dicho reactante de diarilsulfuro tenga al menos uno de sus átomos de carbono en el anillo no sustituido y suficientemente no impedido por los sustituyentes adyacentes para permitir la alquilación por el reactante (b) .

5 Los ejemplos no limitantes de algunos de los diversos sulfuros de diarilo adecuados para su uso como reactante (a) incluyen: monosulfuro de difenilo; monosulfuro de fenil-2-metilfenilo; monosulfuro de fenil-3-metilfenilo; monosulfuro de fenil-4-metilfenilo; monosulfuro de fenil-2-etilo; monosulfuro de fenil-3-etilfenilo; monosulfuro de fenil-4-etilfenilo; monosulfuro de fenil-4-butilfenilo; monosulfuro de fenil-2,6-dimetilfenilo; monosulfuro de bis(2-metilfenilo);
10 monosulfuro de bis(3-metilfenilo); monosulfuro de bis(4-metilfenilo); monosulfuro de bis(2-etilfenilo); monosulfuro de bis(3-etilfenilo); monosulfuro de bis(4-etilfenilo); monosulfuro de bis(4-butilfenilo); monosulfuro de bis(2,6-dimetilfenilo); monosulfuro de (2-metilfenil)(4-metilfenilo); monosulfuro de (4-hexilfenil)(2-metilfenilo); disulfuro de difenilo; disulfuro de fenil-2-metilfenilo; disulfuro de fenil-3-metilfenilo; disulfuro de fenil-4-metilfenilo; disulfuro de fenil-2-etilfenilo; disulfuro de fenil-3-etilfenilo; disulfuro de fenil-4-etilfenilo; disulfuro de fenil-4-butilfenilo; disulfuro de fenil-2,6-dimetilfenilo; disulfuro de bis(2-metilfenilo); disulfuro de bis(3-metilfenilo); disulfuro de bis(4-metilfenilo);
15 disulfuro de bis(2-etilfenilo); disulfuro de bis(3-etilfenilo); disulfuro de bis(4-etilfenilo); disulfuro de bis(4-butilfenilo); disulfuro de bis(2,6-dimetilfenilo); disulfuro de (2-metilfenil)(4-metilfenilo); disulfuro de (4-hexilfenil)(2-metilfenilo).

20 anillos aromáticos condensados o anillos aromáticos no condensados. Preferiblemente, cada R es un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido. Más preferiblemente, cada R es un grupo fenilo no sustituido. Se pueden usar mezclas de dos o más poli(arilsulfuros) de la fórmula anterior (IV) en la preparación de compuestos como se describe en la presente memoria.

25 Las mezclas de uno o más compuestos de cada una de las fórmulas (III) y (IV) también se pueden usar en la preparación de compuestos descritos en la presente memoria.

Los métodos de preparación, o que se pueden adaptar para preparar, los compuestos aromáticos adecuados que contienen azufre de fórmulas (II), (III) y (IV) son conocidos y están publicados en la literatura. Véase, por ejemplo, Alain Pinchart, et al., *Tetrahedron Letters*, volumen 39, páginas 543-546, 1998; y J. Vincente, et al., *Tetrahedron Letters*, Volumen 46, páginas 5839-5440, 2005.

Reactante (b)

35 El reactante (b) es al menos un 2,6-di-terc-butil-fenol con impedimento estérico que tiene en su posición 4 un grupo metoximetilo (-CH₂OCH₃), un grupo carboximetilo (-CH₂OC(=O)CH₃), o un grupo hidroximetilo (-CH₂OH). También se entenderá que no todos los anillos fenilos del compuesto o compuestos necesitan sustituirse por un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo. Por lo tanto, en un compuesto de sulfuro de difenilo sustituido solo es suficiente un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo en la molécula, y si el difenilo sustituido es una mezcla de dichos compuestos, no es necesario que todas las moléculas de la mezcla estén sustituidos por un grupo 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo. Normalmente, al menos el 5-95 % de las moléculas de dicha mezcla estarán sustituidas por al menos un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo. Preferiblemente, al menos 20-60 % de las moléculas de dicha mezcla estarán sustituidas por al menos un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, y más preferiblemente al menos 20-40 % estarán sustituidas con un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo. Consideraciones similares se aplican a poli(arilsulfuros) sustituidos individuales y mezclas de poli(arilsulfuros) sustituidos. Por lo tanto, en un solo compuesto de poli(arilsulfuro) sustituido como se describe en la presente memoria, o en una mezcla de compuestos de poli(arilsulfuro) sustituidos, la sustitución por al menos un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo por molécula proporcionará alguna actividad antioxidante y antidesgaste. Normalmente, al menos el 10-95 % de las moléculas de dicha mezcla estarán sustituidas por al menos un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo. Preferiblemente, al menos 20-62 % de las moléculas de dicha mezcla estarán sustituidas por al menos un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo y, más preferiblemente, el 20-40 % de dicha mezcla estará sustituido por al menos un sustituyente 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

Entre los compuestos estéricamente impedidos particularmente preferidos están:

55 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol;

2,6-di-terc-butil-4-acetoximetilfenol;

60 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol;

De tales compuestos particularmente preferidos, el 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol y el 2,6-di-terc-butil-4-acetoximetilfenol son especialmente preferidos para usar como reactante (b).

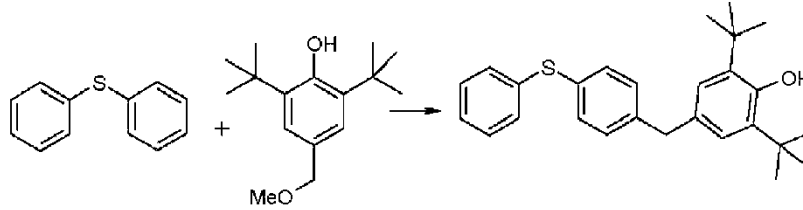
Compuestos

65 Con el fin de proporcionar una indicación de los tipos de compuestos que pueden fabricarse mediante el uso de la

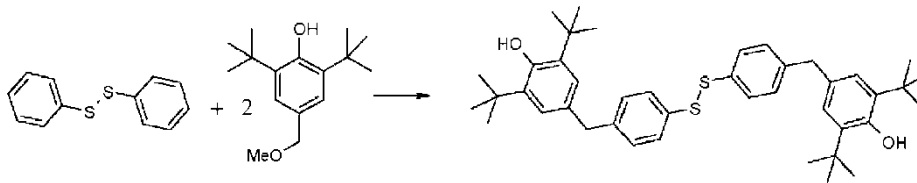
tecnología de proceso descrita en la presente memoria, se presentan las siguientes ecuaciones y fórmulas estructurales en las que, con fines de ilustración pero no de limitación, se ilustran los compuestos típicos que se pueden producir a partir de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol y monosulfuro de difenilo o disulfuro de difenilo. Se entenderá y apreciará que la invención no está limitada solamente a los productos producidos a partir de estos reactantes particulares.

5

Reacción 1)

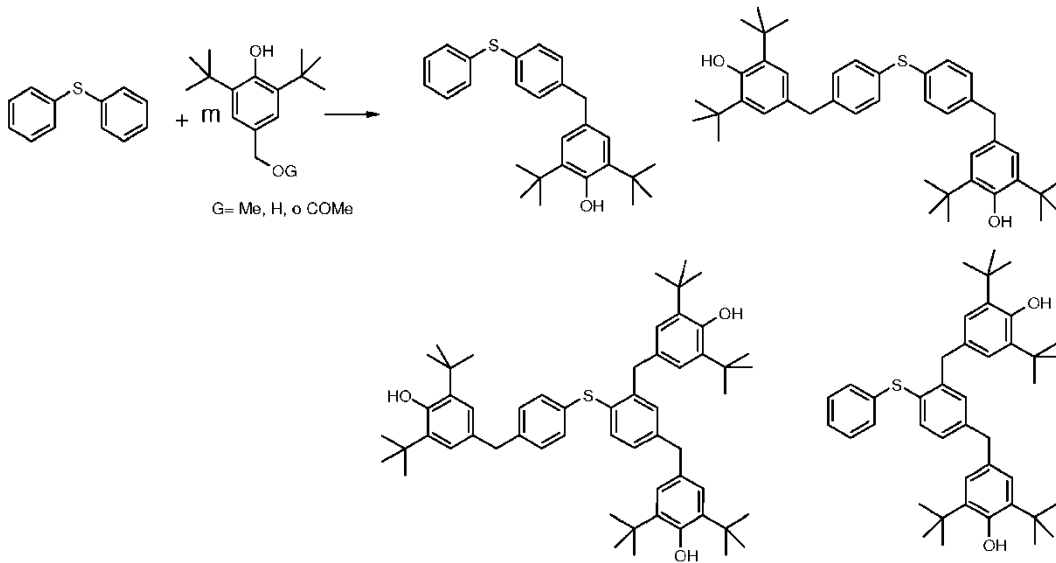


Reacción 2)

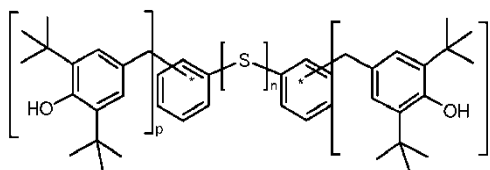


10

Reacción 3)



Compuesto 1)



alcoholes como metanol y butanol y ácidos carboxílicos como ácido acético y ácido propanoico.

Para catalizar la reacción se utilizan catalizadores de ácidos minerales, como el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico, o un ácido orgánico, como el ácido alquilsulfónico, o un catalizador de ácido sólido, como el catalizador Amberlyst® o una zeolita. La composición del producto depende en gran medida de la relación entre los moles de reactante (b) y el número de sitios reactantes en el reactante (a), cuyos sitios reactantes serán fácilmente evidentes para un experto en la materia. Se pueden utilizar procedimientos de tratamiento convencionales para separar y recuperar el producto purificado. Normalmente, el producto de reacción, cuando está en forma líquida o aceitosa, se libera de cualquier sólido mediante el uso de procedimientos convencionales de separación líquido-sólidos, tales como centrifugación, filtración o dilución con un diluyente líquido seguido de separación en fase líquida. El producto se puede lavar una o más veces con una solución de lavado acuosa o la mezcla de reacción se puede introducir en un cuerpo de agua caliente para eliminar el disolvente y otras impurezas volátiles que puedan estar presentes. En los casos en que el producto se encuentra principalmente en forma sólida, los sólidos se introducen normalmente en una gran masa de agua caliente para eliminar el disolvente atrapado. Estos y otros métodos de procesamiento del producto serán evidentes para los expertos en la materia.

Cuando se desea aislar uno o más compuestos aromáticos funcionalmente sustituidos con múltiples anillos presentes en el producto de reacción global, se puede hacer uso de la extracción con disolvente, la destilación a presiones reducidas, si es necesario, o los procedimientos de separación cromatográfica.

Medición de depósitos y compuestos volátiles en TEOST-MHT.

El siguiente procedimiento se utiliza para determinar la medición de depósitos y compuestos volátiles en un aceite formulado mediante la prueba con el instrumento TEOST MHT. El instrumento TEOST MHT se debe operar de acuerdo con el método ASTM D 7097 y las especificaciones del fabricante. La prueba consiste en pasar una película delgada del aceite de motor de prueba sobre una barra depositadora de alambre enrollada con la ayuda de una bomba de precisión.

Se calienta una barra de prueba a 285 °C y la prueba se realiza durante 24 horas. La película delgada de aceite se desplaza uniformemente hacia abajo de la varilla y se recoge en el punto de salida del aparato del montaje de prueba. El aceite recuperado se hace circular de nuevo a la varilla depositadora a través de la bomba de precisión. Durante el período de prueba de 24 horas, se producen compuestos volátiles que se desprenden de la superficie de la barra caliente y se condensan en el manto de vidrio del aparato de montaje de prueba. Estos compuestos volátiles se recuperan en el puerto de salida de compuestos volátiles del montaje de prueba y se recogen en un vial de vidrio. Al final de la prueba, los depósitos se determinan por el aumento en el peso de la barra depositadora y se dan en miligramos (mg). Los compuestos volátiles recogidos se pesan con precisión y se dan en gramos (g).

El método requiere una serie de calibraciones independientes, que incluyen, por ejemplo, la calibración del caudal de aire, el caudal de la bomba de aceite, la configuración del controlador de temperatura y el termopar de control. El método también requiere la ejecución periódica de aceites de referencia certificados para determinar la rigurosidad de la prueba. Por ejemplo, un aceite de referencia de depósito medio certificado debe producir aproximadamente 40-60 mg de depósitos, mientras que un aceite de referencia de depósito alto certificado debe producir aproximadamente 70-90 mg de depósitos. Se entiende que una condición de prueba severa generalmente producirá depósitos más pesados y niveles más altos de compuestos volátiles. Por otro lado, una condición de prueba suave generalmente producirá depósitos más ligeros y niveles mucho más bajos de compuestos volátiles. Se espera que los aceites de motor que funcionan bien, es decir, nivel bajo de depósitos y de volátiles, en una condición severa de prueba, funcionen aún mejor en una condición de prueba suave. Sin embargo, se espera que los aceites de motor que funcionan bien en una condición de prueba suave funcionen peor en una condición de prueba severa. La combinación de aditivos de esta invención proporciona un excelente control de los depósitos y una reducida formación de compuestos volátiles en condiciones severas y suaves. El rendimiento robusto de la nueva combinación de aditivos en condiciones de prueba tanto severas como suaves es otra ventaja de esta invención.

Se agregan un aceite completamente formulado (aproximadamente 8-9 g) y una composición antioxidante (aproximadamente 0,06-0,12 g) a un matraz equipado con una barra agitadora de teflón y se agita durante 20-60 minutos sin calentar. La varilla depositadora, el matraz, la entrada de aceite, la entrada de aire y el frasco de recolección de compuestos volátiles se ajustan al aparato TEOST de acuerdo con las especificaciones del fabricante. Se enciende la bomba con un caudal alto y se opera hasta que el aceite de prueba llega a la conexión de la bomba y el tubo de alimentación de aceite, momento en el que el flujo de la bomba se pone a cero. El interruptor del calentador se enciende y cuando el controlador de temperatura de la varilla depositadora se encuentra entre 200-210 °C, se aumenta la velocidad de la bomba para lograr un suministro de muestra de $0,25 \pm 0,02$ g/min, asegurándose de que el aceite fluya hacia abajo de la varilla depositadora y no está goteando. Se deja que la temperatura se estabilice a 285 ± 2 °C y la prueba se realiza en estas condiciones durante 24 horas.

Se preparan tres tubos de ensayo con ciclohexano u otro disolvente de hidrocarburo adecuado para la extracción de aceite de la varilla depositadora. El instrumento de prueba se desmonta según las instrucciones del fabricante y la varilla depositadora se transfiere a un recipiente de pesaje y se mantiene tapado. La varilla depositadora se coloca

5 sucesivamente durante 10 minutos cada vez en cada uno de los tres tubos de ensayo preparados con un disolvente de hidrocarburo. La varilla se coloca en un recipiente de pesaje tarado y se deja reposar durante 10 minutos para asegurar la evaporación del disolvente de hidrocarburo. La varilla y el recipiente se pesan, verificando que se haya alcanzado una masa constante. El contenido de los tres tubos de ensayo, junto con los depósitos del extremo inferior y los depósitos del manto de vidrio, se lavan en un recipiente común que luego se filtra con un embudo de vidrio equipado con un cartucho de filtro. Después de completar el filtrado, el cartucho del filtro se seca al vacío y se pesa, hasta lograr una masa constante. A continuación, se determina la masa total de los depósitos de la varilla depositadora y los depósitos del filtro.

10 Durante las 24 horas de duración de la prueba, los compuestos volátiles en el aceite formulado que originalmente se formaron allí o los que se formaron durante la prueba, se evaporan rápidamente de la barra depositadora. Estos compuestos volátiles se condensan en el manto de vidrio y se recogen de forma continua en un frasco pequeño y pesado. El vial y los compuestos volátiles se miden al final del período de prueba de 24 horas y la cantidad de compuestos volátiles se calcula restando el peso original del vial.

15 Prueba de inducción de la oxidación

20 La eficacia antioxidante de los compuestos o la composición de la invención se demostró mediante el uso de un procedimiento normalizado de prueba de inducción de la oxidación (ASTM D 6186) en el que un aceite lubricante que contiene una cantidad específica de un aditivo se somete a oxidación en un recipiente resistente a la presión calentado a una temperatura de 160 °C cargado con oxígeno a una presión elevada inicial de 3,44 MPa. Cuanto más largo sea el tiempo de inducción (OIT) antes de que ocurra una caída de presión, más estable será la composición. En esta prueba, las composiciones antioxidantes se mezclaron con aceite EHC 60 (un aceite base mineral que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 6,1 cSt, un índice de viscosidad de 114 y una volatilidad de Noack del 8 % en peso; ExxonMobil) y la mezcla resultante fue sometida al procedimiento de prueba de inducción de la oxidación anterior.

25 Los siguientes ejemplos se presentan con fines ilustrativos. No están destinados a imponer límites al alcance general de la invención. En estos ejemplos, los sustituyentes referidos en relación con la mezcla de productos formados en la reacción son sustituyentes 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

30 **Ejemplo 1**

35 Sulfuro de difenilo y 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, relación molar 1: 2: Se disolvió sulfuro de difenilo (0,1 mol, 18,6 g) en diclorometano (150 ml) y se añadió ácido sulfúrico (80 %, 10 ml) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,2 mol, 50 g) en diclorometano (110 ml) a 40 °C durante un período de 40 minutos. Después de agitar la mezcla de reacción a 40 °C durante cuatro horas, la solución orgánica se lavó con agua (2 x 100 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio. La evaporación del disolvente a presión reducida produjo un aceite espeso. El análisis LC-MS mostró un producto monosustituido (30 %), un producto disustituido (35 %), un producto trisustituido (9 %), 4,4'-metilenebis(2,6-di-terc-butilfenol) (11 %), sulfuro de difenilo sin reaccionar (11 %) y oligómeros de alto peso molecular (4 %). La calorimetría diferencial de barrido presurizada (PDSC) mostró un OIT de 78 minutos (0,25 % en peso), 101 minutos (0,5 % en peso) y 113 minutos (0,75 % en peso).

45 La determinación del tiempo de inducción de la oxidación (OIT) para el producto de este Ejemplo se realizó de la siguiente manera: Se prepararon tres formulaciones lubricantes mezclando 0,25 % en peso, 0,50 % en peso y 0,75 % en peso del producto del Ejemplo 1 en aceite EHC 60 como se describió anteriormente. Estas mezclas se sometieron a las condiciones de prueba de ASTM D 6186, excepto que se usó una temperatura de 160 °C. Los tiempos de inducción de oxidación fueron 78, 101 y 113 minutos, para mezclas de 0,25 % en peso, 0,50 % en peso y 0,75 % en peso, respectivamente.

50 **Ejemplo 2**

55 Sulfuro de difenilo y 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, relación molar 1: 3: Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que aumentó la cantidad de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol hasta 75 g (0,3 mol). El análisis del crudo mostró sulfuro de difenilo sin reaccionar (9 %), producto monosustituido (27 %), producto disustituido (31 %), producto trisustituido (8 %), 4,4'-metilenebis(2,6-di-terc-butilfenol) (19 %). PDSC mostró un OIT de 96 minutos (0,25 % en peso), 110 minutos (0,5 % en peso) y 126 minutos (0,75 % en peso).

60 **Ejemplo 3**

65 Sulfuro de difenilo y 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, relación molar 1:2: Se suspendieron sulfuro de difenilo (0,03 mol, 5,6 g) y 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,06 mol, 15 g) en ácido acético (70 ml) a temperatura ambiente y se agitaron bajo nitrógeno. Se añadió ácido sulfúrico (0,98 g de 98 %) a la mezcla y se calentó la solución resultante a 70 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con heptano (130 ml). La solución orgánica se lavó con agua (2x100 g) y se secó por destilación

azeotrópica. La concentración a presión reducida a 70 °C proporcionó un aceite viscoso que se convirtió en un sólido vítreo a temperatura ambiente. El análisis LC mostró sulfuro de difenilo (8 %), producto monosustituido (27 %), producto disustituido (39 %), producto trisustituido (9 %), 4,4'-metilenebis(2,6-di-terc-butilfenol) (4 %) y oligómeros de alto peso molecular (13 %).

5

Ejemplo 4

Sulfuro de difenilo y 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, relación molar 1:3: Se suspendieron sulfuro de difenilo (0,06 mol, 11,2 g) y 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,18 mol, 45 g) en ácido acético (140 ml) a temperatura ambiente y se agitaron bajo nitrógeno. Se añadió ácido sulfúrico (2 g de 98 %) a la mezcla y se calentó la solución resultante a 70 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con heptano (130 ml). La solución orgánica se lavó con agua (2x100 g) y se secó por destilación azeotrópica. La concentración a presión reducida a 70 °C proporcionó un aceite viscoso que se convirtió en un sólido vítreo a temperatura ambiente. El análisis LC mostró sulfuro de difenilo (5 %), producto monosustituido (22 %), producto disustituido (40 %), producto trisustituido (11 %), 4,4'-metilenebis(2,6-di-terc-butilfenol) (9 %) y oligómeros de alto peso molecular (13 %).

10

15

Se verá que los productos formados en los ejemplos anteriores comprendían (a) monosulfuro de difenilo sustituido al menos con un resto 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, (b) monosulfuro de difenilo sustituido con dos restos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, y (c) monosulfuro de difenilo sustituido con tres restos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo y (d) monosulfuro de difenilo sustituido con más de tres restos 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

20

Ejemplo 5

Se disolvió 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,1 g) en disulfuro de difenilo (1 g) a temperatura ambiente bajo nitrógeno. Se añadió una gota de ácido metanosulfónico y se agitó a temperatura ambiente. El análisis mostró más del 90 % del producto monosustituido.

25

La sustitución de cantidades equivalentes de 2-terc-butil-6-metil-4-metiloximetilfenol por el 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol en los procesos de los Ejemplos 1-4 da como resultado la formación de mezclas de productos similares en los cuales los grupos alquilo en las posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo de los sustituyentes son butilo terciario y metilo.

30

Ejemplo 6

Se mezclaron sulfuro de difenilo (0,1 mol, 18,6 g) y la mitad de la cantidad total de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol (0,25 mol, 69,4 g) a usar en ácido acético (180 g) a temperatura ambiente bajo nitrógeno. Se añadió ácido sulfúrico (2,94 g, 98 %) a la mezcla a temperatura ambiente, y a continuación la mezcla se calentó a 80 °C. Después de media hora en estas condiciones, se añadió el resto de 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol y se continuó calentando a 80 °C durante otras 5,5 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se añadió heptano (200 ml) y la solución orgánica se lavó con agua (3x150 g) y a continuación se secó por destilación azeotrópica. La solución seca resultante se eliminó a presión reducida y a continuación el residuo se sometió a vacío (2-3 mmHg) a 70 °C durante una hora. El sólido vítreo anaranjado resultante se analizó mediante GPC, que mostró un 6,4 % de sulfuro de difenilo sin reaccionar, un 24,5 % de sulfuro de difenilo monosustituido, un 36,2 % disustituido, un 9,6 % trisustituido, un 3,3 % de 4,4'-metilenebis(2,6-di-terc-butilfenol), y 18,8 % de productos oligoméricos no identificados.

35

40

45

Ejemplo 7

Medición de depósitos mediante el ensayo TEOST-MHT: Se prepararon dos formulaciones lubricantes mezclando 0,75 % en peso y 1,25 % en peso de producto del Ejemplo 6 en un aceite base completamente formulado. Estas formulaciones se sometieron a las condiciones de ensayo descritas anteriormente. Se midió un depósito promedio de 49,0 mg y 43,9 mg para mezclas de 0,75 % en peso y 1,25 % en peso, respectivamente.

50

Usos de los compuestos de esta invención

Los compuestos de esta invención pueden utilizarse como antioxidantes (inhibidores de la oxidación) para una amplia variedad de sustratos normalmente susceptibles de degradación oxidativa con el tiempo, especialmente cuando se exponen a temperaturas elevadas. Además, los compuestos de esta invención pueden utilizarse como aditivos multifuncionales para composiciones lubricantes, ya que los compuestos de esta invención pueden servir tanto como antioxidantes como agentes antidesgaste. Por lo tanto, son muy adecuados para su uso como aditivos para aceites de motor naturales y sintéticos, aceites para engranajes, fluidos de transmisión automática, lubricantes para máquinas y aceites similares de viscosidad lubricante que están sujetos a presiones extremas durante el uso.

55

60

Los compuestos de esta invención, ya sea en forma de (i) compuestos aislados individuales, (ii) mezclas de dos o más compuestos individuales aislados, o (iii) mezclas que comprenden productos formados por la reacción de los reactantes (a) y (b)) cuyas mezclas después del tratamiento de la mezcla del producto de reacción no contienen

65

más de aproximadamente 1 % en peso de disolvente de reacción y residuos de catalizador, pueden estar disponibles para su uso o venta como composiciones "puras" para usar como antioxidantes en cualquier material de sustrato orgánico normalmente susceptible a deterioro oxidativo en presencia de aire u oxígeno. En este uso, una cantidad de antioxidante de un compuesto de esta invención puede mezclarse con el sustrato tal como, por ejemplo, un aceite lubricante; un combustible líquido; un polímero termoplástico, resina u oligómero; o un caucho o elastómero natural o sintético.

Las composiciones de aditivos de esta invención constituyen otra forma de proteger dicho material orgánico contra el deterioro oxidativo prematuro en presencia de aire u oxígeno. Por lo tanto, cuando se adaptan para su uso como aditivo en aceites, uno o más compuestos de esta invención, ya sea en forma de (i) compuestos aislados individuales, (ii) mezclas de dos o más compuestos individuales aislados, o (iii) mezclas comprendidas por productos formados por la reacción de los reactantes (a) y (b) y cuyas mezclas después del tratamiento de la mezcla del producto de reacción no contienen más de aproximadamente 1 % en peso de disolvente de reacción y residuos de catalizador, pueden diluirse o disolverse parcialmente en un aceite base o aceite de proceso, o se pueden mezclar con otros componentes que se usan comúnmente en una amplia variedad de lubricantes. Los ejemplos de aceites de base que pueden usarse incluyen aceites minerales de los grupos I, II y III, poli-alfa-olefinas, ésteres sintéticos, aceites derivados de líquidos y aceites biológicos. Los ejemplos de otros aditivos que se pueden usar para producir mezclas nuevas y útiles de aditivos lubricantes con los compuestos de esta invención incluyen, pero no se limitan a, dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, inhibidores de la corrosión, inhibidores del óxido, modificadores de la fricción, depresores del punto de fluidez, modificadores del índice de viscosidad, emulsionantes, desemulsionantes, agentes de sellado, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, neutralizadores de ácidos, desactivadores de metales y otros antioxidantes o estabilizadores. Se pueden usar combinaciones de uno o más de estos componentes para producir mezclas de aditivos con uno o más de los compuestos de esta invención.

Además, pueden formarse composiciones aditivas para su uso en aceites de motores de combustión interna, lubricantes ferroviarios y marinos, aceites de motores de gas natural, aceites de turbinas de gas, aceites de turbinas de vapor, aceites de turbinas de aviación, aceites antioxidantes, fluidos hidráulicos, fluidos de compresores, aceites de deslizamiento, aceites de enfriamiento rápido, fluidos de transmisión manual y automática, aceites para engranajes, grasas, etc. mezclando uno o más de los compuestos de esta invención con un diluyente, disolvente o fluido vehículo y/o uno o más aditivos adecuados.

Las composiciones de aditivos de esta invención adaptadas para su uso en aceites pueden contener en el intervalo de 5 % en peso a 95 % en peso basado en el peso total de la composición antioxidante de un producto antioxidante de esta invención, la cantidad específica utilizada dependiendo de factores tales como el número y tipo de otros componentes en la mezcla, y el uso que se le dará a la mezcla. Los aceites lubricantes terminados de esta invención contendrán una cantidad antioxidante de un compuesto de esta invención, cuya cantidad normalmente es de al menos aproximadamente un 0,1 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente un 1 % en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente un 3 % en peso, basado en el peso total del aceite lubricante acabado. Dependiendo del tipo de servicio al que se destine el aceite de viscosidad lubricante, la cantidad del compuesto de esta invención mezclado como un único aditivo o como una composición de aditivos que contenga uno o más de los otros componentes normalmente no será más de aproximadamente 15 % en peso, sobre la misma base.

El aceite lubricante utilizado en estas realizaciones de la presente invención puede ser mineral, sintético o una mezcla de aceites lubricantes minerales y/o sintéticos. Estos aceites son aceites lubricantes industriales o de cárter típicos para turbinas de gas o vapor, fluidos hidráulicos o de transmisión, motores de combustión interna con encendido por chispa y encendido por compresión, por ejemplo motores de gas natural, motores de automóviles y camiones, motores diésel marinos y ferroviarios. Los aceites lubricantes minerales se pueden refinar a partir de crudos de base aromática, asfáltica, nafténica, parafínica o mixta. Los aceites lubricantes pueden ser aceites lubricantes destilados o residuales, tales como, por ejemplo, aceite de alta viscosidad, o mezclas de los aceites para dar un material base acabado con las propiedades deseadas. Los aceites base sintéticos utilizados pueden ser (i) ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos, poliglicoles y alcoholes, (ii) poli-alfa-olefinas, incluidos polibutenos, (iii) alquilbencenos, (iv) ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, o (v) aceites de polisilicona. El aceite base tiene normalmente una viscosidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 cSt y preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 11 cSt a 100 °C.

Las composiciones de aditivos adaptadas para su uso en la formación de composiciones de combustibles líquidos de esta invención (por ejemplo, gasolinas, combustibles diésel, combustibles para motores de reacción, combustibles para motores de turbina de gas, etc.) pueden formarse mezclando con ellos o proporcionando en ellos una cantidad de antioxidante de uno o más de los compuestos de esta invención en forma de una composición de aditivos de esta invención que comprende al menos un compuesto nuevo de esta invención junto con uno o más de otros aditivos, tales como detergentes, fluidos vehículo, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, agentes lubricantes, depresores del punto de vertido, mejoradores de cetano o de octano, agentes antibloqueo, agentes anticongelantes, etc. Los combustibles de sustrato pueden derivarse del petróleo o pueden ser combustibles sintéticos, o pueden ser mezclas de ambos tipos de materiales. La cantidad de estas nuevas composiciones en una mezcla de aditivos de esta invención puede variar de 5 % en peso a 95 % en

peso, basado en el peso total de la mezcla de aditivos, dependiendo del tipo y número de otros componentes en la mezcla.

5 Las composiciones líquidas de combustible de esta invención se forman normalmente mezclando una cantidad de
antioxidante de al menos uno de los compuestos de esta invención con el combustible, ya sea como una
composición de un solo aditivo (es decir, que no contiene ningún otro tipo de aditivo de combustible) o como un
concentrado de aditivo que comprende al menos uno de los compuestos de esta invención junto con al menos otro
10 tipo de aditivo para combustible. Los concentrados de aditivos de esta invención pueden contener, por lo tanto, en el
intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 % en peso de al menos uno de los compuestos de esta
invención, siendo el resto hasta el 100 % en peso uno o más de otros aditivos y, opcionalmente, un diluyente,
disolvente o fluido vehículo, todos ellos basados en el peso total del concentrado de aditivo. Las composiciones de
combustible terminadas contienen normalmente una cantidad de antioxidante en el intervalo de aproximadamente
0,0001 a aproximadamente 0,1 % en peso, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,001 a
15 aproximadamente 0,05 % en peso de al menos uno de los compuestos de esta invención, todos basados en el peso
total de la composición del combustible terminado.

Por supuesto, se entenderá que al mezclar uno o más de los compuestos de esta invención con un combustible o
aceite de sustrato líquido, los compuestos de esta invención ya no pueden existir exactamente en la misma
composición y forma que cuando se añadieron a dicho combustible o aceite sustrato. Por ejemplo, pueden
20 interactuar con uno o más de los otros componentes en el combustible o el aceite y/o pueden formar complejos o
cambiar de otro modo debido a que se disuelven en el combustible o aceite de sustrato. Sin embargo, dado que el
combustible o lubricante terminado posee propiedades antioxidantes debido a la adición al mismo de uno o más
compuestos de esta invención, la posibilidad de tales transformaciones tras la dilución en el sustrato no importa. Lo
que importa de acuerdo con esta invención es que todo lo que se forme con dicha dilución es efectivo como
25 antioxidante. En consecuencia, las expresiones tales como “que contiene en el intervalo de”, “en” etc. con referencia
a al menos uno de los compuestos de esta invención deben entenderse como que se refieren a al menos uno de los
compuestos de esta invención, ya que existía justo antes de combinarse o mezclarse con cualquier combustible
líquido o aceite base y/o con cualquier otro componente.

30 También se entenderá que la cantidad de los compuestos de esta invención en un lubricante acabado variará
dependiendo del tipo de lubricante, la identidad de uno o más compuestos de esta invención que se está utilizando y
el nivel de rendimiento deseado requerido. Por ejemplo, en un aceite de turbina, los niveles del producto(s) de esta
invención a menudo varían de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 % en peso, basado en el peso total
del aceite de turbina terminado. Sin embargo, en un aceite de motor, los niveles normalmente varían de
35 aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 % en peso, basado en el peso total del aceite de motor. En los aceites
de motor con bajo contenido de fósforo, los niveles pueden variar de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3 %
en peso, basado en el peso total del aceite de motor con bajo contenido de fósforo. En los aceites de motor sin
fósforo, los niveles pueden ser de hasta aproximadamente 4 o 5 % en peso, basado en el peso total del aceite de
motor sin fósforo. Se entenderá que todo el porcentaje en peso se basa en el peso total del aceite acabado que
40 contiene todos los aditivos, etc. Cuando se usan adecuadamente, los compuestos de esta invención sirven como
composiciones antioxidantes. Por lo tanto, esta invención también proporciona nuevos métodos mejorados para
reducir la oxidación, reducir el aumento de la viscosidad y la polimerización, reducir la formación de ácido y retener
la basicidad del lubricante (TAN y TBN), reducir el barniz y la formación de depósitos, reducir la fricción y el
desgaste, reducir la dependencia del dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP) y fósforo para el control de la oxidación y los
45 depósitos, prolongando la vida útil de todos los lubricantes mencionados anteriormente y reduciendo los cambios de
aceite y el mantenimiento del vehículo. En cada uno de tales métodos, se utiliza como lubricante una composición
lubricante de esta invención que comprende un aceite de viscosidad lubricante con el que se ha mezclado una
cantidad de antioxidante de al menos un compuesto nuevo de esta invención. Otro método más de esta invención es
un método para mejorar la estabilidad frente a la oxidación de un aceite lubricante, en el que dicho método
50 comprende mezclar con un aceite lubricante una cantidad que mejora la estabilidad frente a la oxidación de al
menos un compuesto de esta invención. De esta manera, la estabilidad frente a la oxidación del aceite se mejora
significativamente, en comparación con el mismo aceite desprovisto de un compuesto de esta invención.

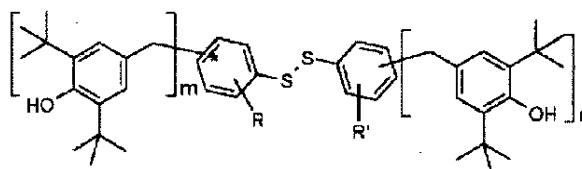
Los componentes mencionados por su nombre químico o fórmula en cualquier parte de la memoria descriptiva o las
55 reivindicaciones de la presente, ya sea en singular o en plural, se identifican como que existen antes de entrar en
contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (p.ej., otro componente, un
disolvente, o etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si las hay, tienen lugar en la
mezcla o solución resultante, ya que dichos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de
reunir los componentes especificados en las condiciones requeridas para esta divulgación. Por lo tanto, los
60 componentes se identifican como ingredientes para unirlos en relación con la realización de una operación deseada
o para formar una composición deseada. Además, aunque en lo sucesivo en las reivindicaciones puedan referirse a
sustancias, componentes y/o ingredientes en el presente (“comprende”, “es”, etc.), la referencia es a la sustancia,
componente o ingrediente tal como existía en el momento justo antes de su primer contacto, combinación o mezcla
con una o más sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que
65 una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original por una reacción química o
transformación durante el curso de las operaciones de contacto, combinación o mezcla, si se realiza de acuerdo con

esta divulgación y con la experiencia habitual de un químico, no representa por lo tanto ningún problema desde el punto de vista práctico.

- 5 Salvo que se indique expresamente lo contrario, el artículo "uno" o "una", si se usa y como se usa en la presente memoria, no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitativo, en una reivindicación a un solo elemento al que se refiere el artículo. Más bien, el artículo "uno" o "una", si se usa y como se usa en la presente memoria pretende cubrir uno o más de dichos elementos, a menos que el texto indique expresamente lo contrario

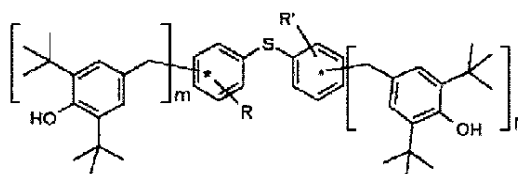
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende material orgánico normalmente susceptible a la degradación oxidativa en presencia de aire u oxígeno, material con el que se ha mezclado un producto antioxidante multi-anillo en una cantidad suficiente para inhibir dicha degradación oxidativa, en donde el material orgánico es un aceite de viscosidad lubricante o una composición de combustible líquido, y en donde el antioxidante multi-anillo tiene la fórmula de



o

10

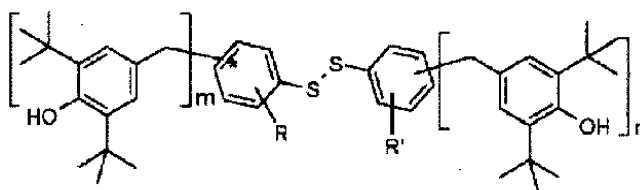


en las que:

15 R y R' se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁₋₄;
m es 0-4; y
n es, independientemente, 1-4.

2. Una composición como en la reivindicación 1, en la cual el antioxidante tiene la fórmula

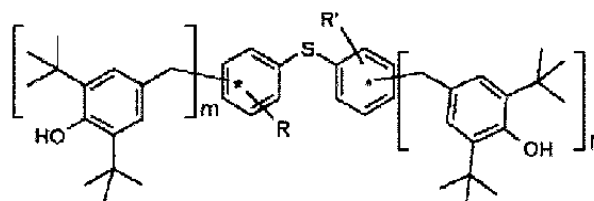
20



en la que R y R' se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁₋₄;
m es 0-4; y
n es, independientemente, 1-4.

25

3. Una composición como en la reivindicación 1, en la que el antioxidante tiene la fórmula



en la que R y R' se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁₋₄;
m es 0-4; y
n es, independientemente, 1-4.

30

4. Una composición como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que m es 0-2.

35

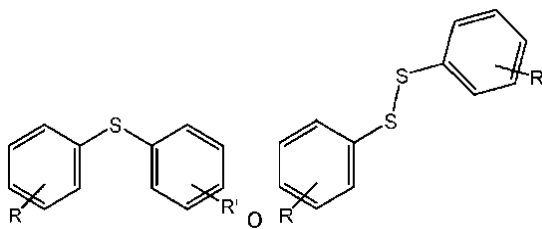
5. Una composición como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que n es 1-2.

6. Una composición como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el antioxidante está en estado líquido a una o más temperaturas por debajo de 100 °C.

40

7. Un proceso que comprende formar una composición de acuerdo con la reivindicación 1, proceso que comprende reunir en un medio de reacción líquido:

a) al menos un compuesto que tiene la fórmula:



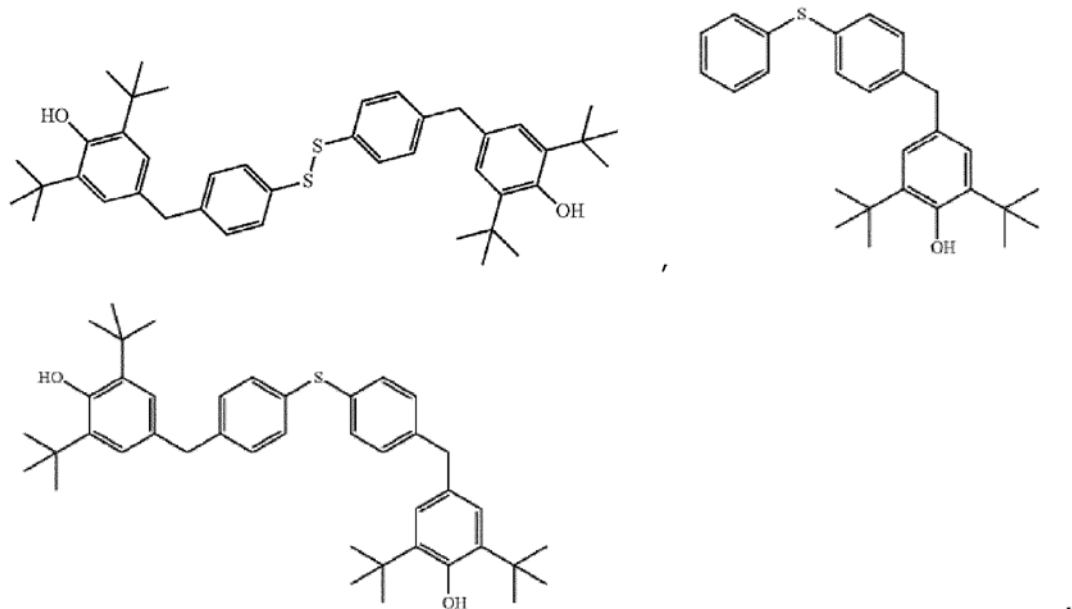
- 5 en la que R y R' se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁₋₄; y
 b) 2,6-di-terc-butilfenol que tiene en su posición 4 un grupo metoximetilo, un grupo carboximetilo o un grupo hidroximetilo,
 para formar un producto antioxidante multi-anillo, seguido de la mezcla del producto antioxidante multi-anillo con
 un aceite de viscosidad lubricante o una composición de combustible líquido.

10 8. Un proceso como en la reivindicación 7, en el que dicho 2,6-di-terc-butilfenol tiene en su posición 4 un grupo carboximetilo, compuesto que se forma *in situ* utilizando como dicho medio de reacción líquido ácido acético que contiene un ácido mineral fuerte en una cantidad de hasta el 10 % en peso e introduciendo 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol en dicho medio de reacción líquido.

15 9. Una composición como en la reivindicación 1, en la que dicho material orgánico es un aceite de viscosidad lubricante.

20 10. Una composición como en la reivindicación 1, en la que dicho material orgánico es una composición de combustible líquido.

11. La composición de la reivindicación 1, en la que el antioxidante multi-anillo tiene la fórmula de:



25

