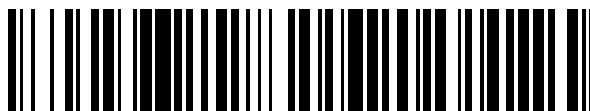


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 252**

51 Int. Cl.:

C10L 1/2383	(2006.01)	C08F 8/32	(2006.01)
C10L 1/233	(2006.01)	C09K 15/24	(2006.01)
C10L 1/238	(2006.01)	C09K 15/30	(2006.01)
C10L 1/222	(2006.01)	C07C 215/50	(2006.01)
C10M 159/16	(2006.01)	C07C 217/58	(2006.01)
C10L 10/18	(2006.01)	C10M 133/48	(2006.01)
C08G 73/02	(2006.01)	C10M 149/12	(2006.01)
C07D 265/16	(2006.01)	C10M 159/12	(2006.01)
C08G 61/12	(2006.01)	C08K 5/3437	(2006.01)
C08G 14/073	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2007 PCT/EP2007/051632**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2007 WO07099048**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2007 E 07726453 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 1991643**

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

30 Prioridad:

27.02.2006 EP 06003970

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

12.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 766 252 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de compuestos fenólicos polinucleares como estabilizantes

La presente invención se refiere al uso de compuestos fenólicos polinucleares especiales como estabilizantes para la estabilización de material orgánico no vivo contra la acción de luz, oxígeno y calor, en particular en combustibles para turbinas (*jet fuels*) y composiciones de lubricante. Además, la presente invención se refiere a una composición de combustible para turbina, que contienen estos compuestos fenólicos polinucleares.

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

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

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

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

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

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

En el documento JP 2003-255 487 A (7) se divulgan compuestos fenólicos polinucleares poliméricos que están enlazados a través de las posiciones orto de los núcleos de fenol en cada caso a través de puentes de $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{alquil } \text{C}_{1-\text{C}_{25}})-\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{fenil})-\text{CH}_2-$. También los núcleos de fenol en sí mismos pueden estar sustituidos con restos alquilo $\text{C}_{1-\text{C}_{25}}$. El número de núcleos de fenol en las moléculas poliméricas se indica con 2 a 1002. Como ejemplos concretos de los restos alquilo $\text{C}_{1-\text{C}_{25}}$ que aparecen, se mencionan metilo, etilo, butilo, octilo y dodecilo. Los sustituyentes que presentan una distribución oligomérica o polimérica no son mencionados. Estos compuestos fenólicos polinucleares poliméricos se recomiendan como material para la generación de imágenes de termografía.

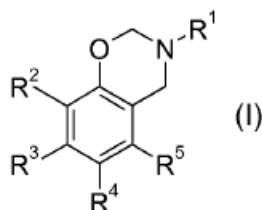
Por el documento US 2.459.112 se conocen aductos de Mannich de fenoles alquilados de cadena larga y poliaminas, que se usan en composiciones de combustible (por ejemplo combustibles para turbinas), entre otros para mejorar su estabilidad a la oxidación.

En el sector de los productos de aceite mineral y de los combustibles existe, en particular, la necesidad de estabilizantes o antioxidantes con efecto protector mejorado contra el perjuicio de las propiedades de los materiales por luz, oxígeno y calor. Principalmente para combustibles para turbinas (*jet fuels*), que están expuestos a una carga térmica extrema durante y antes del proceso de combustión en turbinas, por ejemplo en turbinas de aviones, se buscan nuevos estabilizantes mejorados. Estos reducirán en las turbinas al mismo tiempo a través de su modo de acción como antioxidantes y/o dispersantes también los depósitos en el circuito de combustible y en el sistema de combustión. Además, se buscan nuevos estabilizantes mejorados para composiciones de lubricante, que ofrecen en

particular una protección mejorada contra el comportamiento de oxidación y envejecimiento y/o una estabilidad frente a cizalladura mejorada.

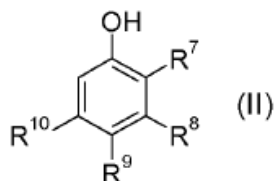
5 Por lo tanto, el objetivo consistía en proporcionar estabilizantes con una estabilización mejorada de material orgánico no vivo, en particular de productos de aceite mineral y combustibles, principalmente de combustible para turbinas y de composiciones de lubricante, contra la acción de luz, oxígeno y calor.

Por consiguiente, la invención se refiere al uso de compuestos fenólicos de acuerdo con la reivindicación 1. Se descubrió el uso de compuestos fenólicos polinucleares con hasta 20 núcleos de benceno por molécula, que pueden obtenerse mediante reacción de una tetrahidrobenzoxazina de fórmula general I



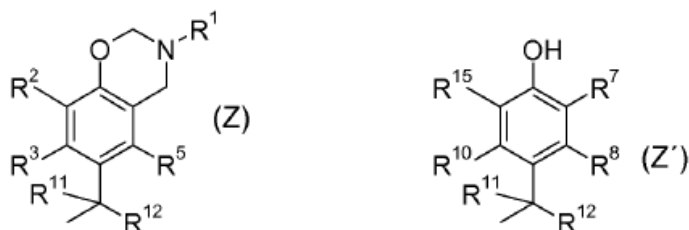
10 en la que el sustituyente R¹ designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, donde R⁶ designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₄, y en la que los sustituyentes R², R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, donde R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente,

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



20 en la que los sustituyentes R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, donde R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente, y/o con una o varias de las tetrahidrobenzoxazinas iguales o distintas de fórmula general I, donde el sustituyente R⁴ puede representar también un resto de fórmula Z y el sustituyente R⁹ también puede representar un resto de fórmula Z'

25



30 en las que los sustituyentes R¹, R², R³, R⁵, R⁷, R⁸ y R¹⁰ tienen los significados mencionados anteriormente, el sustituyente R⁷ también puede ser un resto derivado de una tetrahidrobenzoxazina de fórmula general I, el sustituyente R¹⁵ representa hidrógeno o un resto derivado de una tetrahidrobenzoxazina de fórmula general I y los sustituyentes R¹¹ y R¹² pueden ser iguales o distintos y designan hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₁₀, y en la que los sustituyentes R² y R³ o R³ y R⁴ o R⁴ y R⁵ con la subestructura unida al núcleo de benceno -O-CH₂-NR¹³-CH₂- pueden formar también un segundo anillo de tetrahidrooxazina o los sustituyentes R² y R³ y R⁴ y R⁵ con las subestructuras unidas al núcleo de benceno -O-CH₂-NR¹³-CH₂- y -O-CH₂-NR¹⁴-CH₂- pueden formar también un segundo y un tercer anillo de tetrahidrooxazina, donde R¹³ y R¹⁴ significan independientemente entre sí restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, donde R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente,

35 con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ o R¹⁴ presente de

13 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ o R¹⁴, cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, como estabilizantes para la estabilización de material orgánico no vivo contra la acción de luz, oxígeno y calor.

5 La particularidad estructural de los compuestos fenólicos polinucleares que van a usarse es que contienen al menos un resto hidrocarbilo de cadena larga con 13 a 3000 átomos de carbono como uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ o R¹⁴, que proceden de las tetrahydrobenzoxazinas I o los fenoles II empleados. En una forma de realización preferida, este resto hidrocarbilo de cadena larga con 13 a 3000 átomos de carbono es un resto poliisobutenilo. El resto hidrocarbilo de cadena larga mencionado, en otra forma de realización puede significar también un Resto alquilo o alqueno C₁₆ a C₂₀. En particular, este resto hidrocarbilo de cadena larga, que es
10 preferentemente un resto poliisobutenilo, está en un anillo de oxazina o en un núcleo de benceno en posición orto o preferentemente en posición para con respecto al grupo hidroxilo fenólico, es decir aparece como sustituyente R¹ o R² o R⁴ o R⁷ o R⁹ o R¹³ o R¹⁴. Este resto hidrocarbilo de cadena larga, que es preferentemente un resto poliisobutenilo, comprende preferentemente de 21 a 3000 o preferentemente de 21 a 1000, en particular de 26 a 3000 o en particular de 26 a 500, principalmente de 30 a 3000 o principalmente de 30 a 250 átomos de carbono. En
15 el caso de los restos poliisobutenilo, estos presentan pesos moleculares promedio en número M_n de 183 a 42.000, preferentemente de 500 a 15.000, en particular de 700 a 7000, principalmente de 900 a 3000, de manera muy especialmente preferente de 900 a 1100.

20 Como restos alquilo o alqueno C₁₆ a C₂₀ son adecuados convenientemente los restos de alcoholes grasos saturados o insaturados correspondientes con 16 a 20 átomos de carbono. En particular se mencionan en este caso n-hexadecilo (palmitilo), n-octadecilo (estearilo), n-eicosilo, oleilo, linolilo y linolenilo, que aparecen de acuerdo con su existencia natural principalmente como mezclas técnicas entre sí.

25 El resto hidrocarbilo de cadena larga mencionado con 13 a 3000 átomos de carbono puede estar representado en los compuestos fenólicos polinucleares también varias veces, por ejemplo dos veces o tres veces. En una forma de realización preferida aparecen uno o dos restos poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número respectivo M_n de 183 a 42.000 en la molécula como sustituyente R¹ y/o R² y/o R⁴ y/o R⁷ y/o R⁹ y/o R¹³ y/o R¹⁴.

30 Los sustituyentes restantes del grupo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ o R¹⁴, que no representan sustituyentes con 13 a 3000 átomos de carbono o representan restos poliisobutenilo con pesos moleculares promedio en número M_n de 183 a 42.000, designan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o, cuando representan restos hidrocarbilo, principalmente restos hidrocarbilo de cadena corta con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, principalmente de 1 a 8, de manera muy especialmente preferente restos alquilo C₁ a C₄ lineales o ramificados. Ejemplos típicos de los últimos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo y terc-butilo. En este sentido se prefieren muy especialmente restos metilo y restos terc-butilo.

35 Los compuestos fenólicos polinucleares que van a emplearse preferentemente tetrahydrobenzoxazinas I son también aquellos en los que los sustituyentes R² y/o R⁴ y/o R⁷ y/o R⁹ que proceden de las tetrahydrobenzoxazinas I o los fenoles II empleados, cuando representan restos hidrocarbilo de cadena corta, designan restos alquilo C₁ a C₄ lineales o ramificados, en particular restos metilo y/o restos terc-butilo. Los patrones de sustitución de este tipo se tienen en cuenta naturalmente solo en el caso de las tetrahydrobenzoxazinas I con, en total, uno o dos sistemas de anillo de tetrahydrooxazina.

40 En el resto de fórmula Z o Z', los sustituyentes R¹¹ y R¹² designan preferentemente hidrógeno y/o restos alquilo C₁ a C₄ lineales o ramificados, en particular restos metilo. Los compuestos I y II con un resto Z o Z', en el que R¹¹ = R¹² = metilo, se derivan de bisfenol A [2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano]. Debido a la preparación, los compuestos I con un resto Z y los compuestos I con el resto Z' correspondiente pueden encontrarse también como mezclas.

45 Por restos hidrocarbilo con 1 a 3000 o de 13 a 3000 átomos de carbono para los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ y R¹⁴ se entenderán en este caso restos hidrocarburo puros de cualquier estructura, que según la definición también pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶. Un resto hidrocarbilo típico interrumpido por una agrupación NR⁶ se deriva de 3-(dimetilamino)-propilamina. En particular son restos hidrocarbilo los restos alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, alquenilarilo o arilalquilo.

50 En el caso de las interrupciones del resto hidrocarbilo por agrupaciones NR⁶ se expresan también aquellos restos en los que en el extremo de las agrupaciones NR⁶ está insertado formalmente un enlace C-H, es decir, por ejemplo sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ o R¹⁴ con un grupo terminal NH₂. Los restos hidrocarbilo de este tipo se derivan por ejemplo de poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc., en las que uno de los átomos de nitrógeno terminales representa el átomo de N en el anillo de oxazina.

55 La expresión "alquilo" comprende grupos alquilo lineales y ramificados. Ejemplos de grupos alquilo son además de los restos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo y terc-butilo ya mencionados anteriormente, en particular también n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-

dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetil-butilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo (miristilo), n-hexadecilo (palmitilo), n-octadecilo (estearilo), y n-eicosilo.

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

Ejemplos de restos cicloalquilo son grupos cicloalquilo C_5 a C_7 tales como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo, que pueden estar sustituidos también con grupos alquilo, por ejemplo restos metilo.

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

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

25 Preferentemente los restos poliisobutenilo incorporados en los compuestos fenólicos polinucleares usados se derivan del denominado poliisobuteno "reactivo". Los poliisobutenos reactivos se diferencian de los poliisobutenos convencionales por el contenido en dobles enlaces dispuestos de manera terminal, es decir en dobles enlaces de vinilideno $[-CH-C(CH_3)=CH_2]$ (α -olefina) o dobles enlaces de vinilo $[-CH=C(CH_3)_2]$ (β -olefina). De este modo, los poliisobutenos reactivos contienen al menos el 50 % en moles de dobles enlaces dispuestos de forma terminal, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno. Se prefieren especialmente poliisobutenos con al menos el 60 % en moles y en particular con al menos el 80 % en moles de dobles enlaces dispuestos de forma terminal, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno. Además, los restos poliisobutenilo esencialmente homopoliméricos presentan estructuras poliméricas unitarias. Por estos se entienden aquellos sistemas de poliisobuteno que estén formados al menos al 85 % en peso, preferentemente al menos al 90 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 95 % en peso y en particular al menos al 99 % en peso por unidades de isobuteno de la unidad de repetición $[-CH_2C(CH_3)_2-]$.

35 Otra característica preferida de los poliisobutenos, que pueden basarse en los compuestos fenólicos polinucleares usados, es que están terminados al menos al 15 % en peso, en particular al menos al 50 % en peso, principalmente al menos al 80 % en peso con un grupo terc-butilo $[-CH_2C(CH_3)_3]$.

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

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

55 Como sustancias empleadas de isobuteno para la preparación de poliisobutenos, que pueden servir como base para las tetrahidrobenzoxazinas I o los fenoles II, son adecuados por consiguiente tanto isobuteno en sí como corrientes de hidrocarburo C_4 que contienen isobuteno, por ejemplo refinados de C_4 , cortes de C_4 de la deshidrogenación de isobuteno, cortes de C_4 de craqueadores de vapor, craqueadores de FCC (FCC: *Fluid Catalyzed Cracking*), siempre que estén principalmente libres de 1,3-butadieno contenido en los mismos. Corrientes de hidrocarburo C_4 especialmente adecuadas contienen, por regla general, menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm de butadieno. En el caso del uso de cortes de C_4 como material empleado, los hidrocarburos distintos de isobuteno

adoptan el papel de un disolvente inerte.

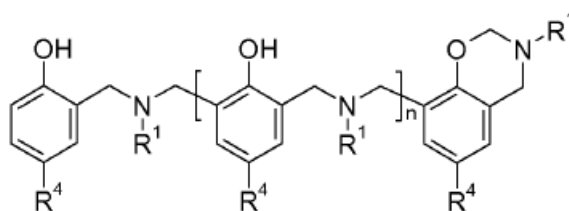
Como monómeros copolimerizables con isobuteno se tienen en cuenta compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y *a*-metilestireno, alquil C₁-C₄-estirenos tales como 2-, 3- y 4-metilestireno, así como 4-terc-butilestireno, isoolefinas con 5 a 10 átomos de C tales como 2-metilbuteno-1, 2-metilpenteno-1, 2-metilhexeno-1, 2-etilpenteno-1, 2-etilhexeno-1 y 2-propilhepteno-1.

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

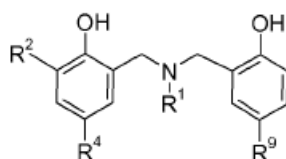
Además de los restos poliisobutenilo pueden aparecer como restos hidrocarbilo de cadena larga también aquellos que se derivan de oligómeros o polímeros de olefinas C₂ a C₁₂ y que presentan de media de 13 a 3000 átomos de carbono. Los restos hidrocarbilo de este tipo, en la mayoría de los casos polidispersados, con distribución polimérica, son por ejemplo aquellos que se derivan de etileno, propileno, buteno, estireno, metilestireno, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 o dodeceno-1. Pueden ser restos de homo- o copolímero. Su peso molecular promedio en número M_n asciende al menos a 183, su índice de polidispersidad PDI asciende habitualmente a de 1,05 a 10. En el caso de restos de bajo peso molecular con M_n de 183 a aproximadamente 500 pueden encontrarse también de forma monodispersada.

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

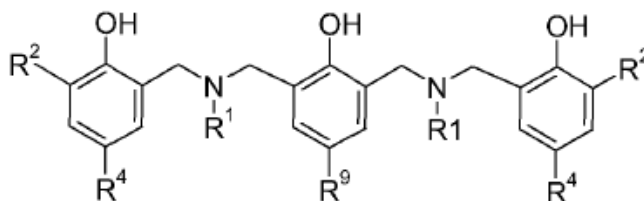
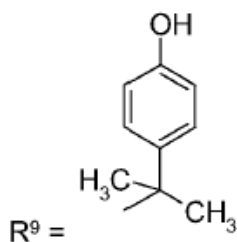
Ejemplos de compuestos fenólicos polinucleares típicos son los siguientes, designando "PIB" un resto poliisobutenilo derivado de un poliisobuteno altamente reactivo (M_n 1000):



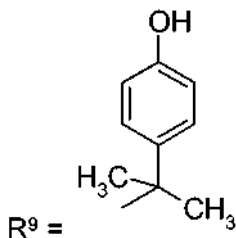
- 25 (IIIa) n = 0, R¹ = PIB, R⁴ = H
 (IIIb) n = 0, R¹ = metilo, R⁴ = PIB
 (IIIc) n = 0, R¹ = PIB, R⁴ = terc-butilo
 (IIId) n = 1, R¹ = PIB, R⁴ = H
 (IIIe) n = 1, R¹ = metilo, R⁴ = PIB
 30 (IIIf) n = 1, R¹ = PIB, R⁴ = terc-butilo
 (IIIg) n = 2, R¹ = PIB, R⁴ = H
 (IIIh) n = 2, R¹ = metilo, R⁴ = PIB
 (IIIi) n = 2, R¹ = PIB, R⁴ = terc-butilo
 (IIIj) n = 3, R¹ = PIB, R⁴ = H
 35 (IIIk) n = 3, R¹ = metilo, R⁴ = PIB
 (IIIl) n = 3, R¹ = PIB, R⁴ = terc-butilo
 (IIIm) n = 4, R¹ = PIB, R⁴ = H
 (III n) n = 4, R¹ = metilo, R⁴ = PIB
 (IIIo) n = 4, R¹ = PIB, R⁴ = terc-butilo
 40 (IIIp) n = 5, R¹ = PIB, R⁴ = H
 (IIIq) n = 5, R¹ = metilo, R⁴ = PIB
 (IIIr) n = 5, R¹ = PIB, R⁴ = terc-butilo
 (IIIs) n = 6, R¹ = PIB, R⁴ = H
 (III t) n = 6, R¹ = metilo, R⁴ = PIB
 45 (IIIu) n = 6, R¹ = PIB, R⁴ = terc-butilo
 (IIIv) n = 1, R¹ = metilo,
 1 resto R⁴ = PIB, 2 restos R⁴ = terc-butilo
 (IIIw) n = 8, R¹ = metilo,
 1 resto R⁴ = PIB, 9 restos R⁴ = terc-butilo



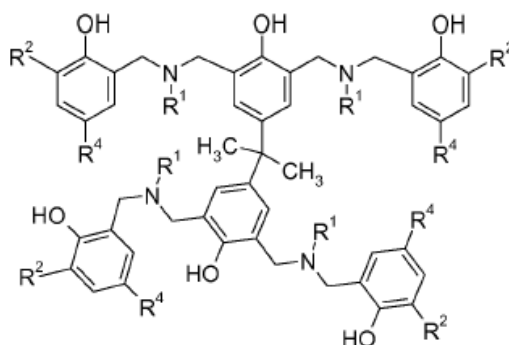
- 5
- (IVa) R¹ = metilo, R² = H, R⁴ = terc-butilo, R⁹ = PIB
 - (IVb) R¹ = metilo, R² = R⁴ = terc-butilo, R⁹ = PIB
 - (IVc) R¹ = PIB, R² = R⁴ = terc-butilo, R⁹ = H
 - (IVd) R¹ = PIB, R² = R⁴ = R⁹ = H
 - (IVe) R¹ = PIB, R² = R⁴ = H, R⁹ = terc-butilo
 - (IVf) R¹ = PIB, R² = H, R⁴ = terc-butilo, R⁹ = PIB
 - (IVg) R¹ = PIB, R² = R⁴ = terc-butilo, R⁹ = PIB
 - (IVh) R¹ = PIB, R² = R⁴ = H,



- 10
- (Va) R¹ = metilo, R² = R⁴ = H, R⁹ = PIB
 - (Vb) R¹ = metilo, R² = R⁴ = terc-butilo, R⁹ = PIB
 - (Vc) R¹ = metilo, R² = terc-butilo, R⁴ = metilo, R⁹ = PIB
 - (Vd) R¹ = R² = metilo, R⁴ = terc-butilo, R⁹ = PIB
 - 15 (Ve) R¹ = 3-(dimetilamino)propilo, R² = R⁴ = terc-butilo, R⁹ = PIB
 - (Vf) R¹ = PIB, R² = R⁴ = R⁹ = H
 - (Vg) R¹ = PIB, R² = R⁴ = H, R⁹ = terc-butilo
 - (Vh) R¹ = PIB, R² = R⁴ = terc-butilo, R⁹ = H
 - (Vi) R¹ = PIB, R² = H, R⁴ = R⁹ = terc-butilo
 - 20 (Vj) R¹ = PIB, R² = R⁴ = R⁹ = terc-butilo
 - (Vk) R¹ = PIB, R² = R⁴ = H, R⁹ = PIB
 - (Vm) R¹ = PIB, R² = R⁴ = H,



- 25
- (Vn) R¹ = 3-(dimetilamino)propilo, R² = terc-butilo, R⁴ = metilo, R⁹ = PIB



(VIa) R¹ = metilo, R² = terc-butilo, 3 restos R⁴ = terc-butilo, 1 resto R⁴ = PIB

(VIb) R¹ = metilo, R² = terc-butilo, 3 restos R⁴ = metilo, 1 resto R⁴ = PIB

(VIc) R¹ = metilo, 3 restos R² = terc-butilo, 1 resto R² = H,

3 restos R⁴ = terc-butilo, 1 resto R⁴ (en el núcleo de benceno con R² = H) = PIB

Los compuestos fenólicos polinucleares descritos de fórmulas generales V y VI se usan de acuerdo con la presente invención como estabilizantes para la estabilización de material orgánico no vivo contra la acción de luz, oxígeno y calor. Por esto se entiende en particular su modo de acción como antioxidantes en el sentido convencional. Para ello, estos compuestos en el material que va a estabilizarse se incorporan durante o después de su producción y se distribuyen de la manera más homogénea posible. La concentración de estos compuestos en el material orgánico que va a estabilizarse asciende por regla general a del 0,0001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,001 al 5 % en peso, principalmente del 0,01 al 2 % en peso, en particular del 0,05 al 1 % en peso, con respecto al material orgánico.

Por material orgánico no vivo se entienden, por ejemplo, preparaciones cosméticas tales como pomadas y lociones, formulaciones farmacéuticas tales como píldoras y supositorios, materiales de registro fotográfico, en particular emulsiones fotográficas, pinturas y plásticos. Entre estos figuran además y en particular productos de aceite mineral y combustibles, por ejemplo combustible diésel, bencina, combustible para turbinas, aceites para motores, aceites lubricantes, aceites de transmisión y grasas lubricantes.

Como plásticos, que pueden estabilizarse mediante los compuestos fenólicos polinucleares descritos, se mencionan, por ejemplo:

polímeros de mono- o diolefinas, tales como polietileno de baja o alta densidad, polipropileno, polibuteno-1 lineal, poliisopreno, polibutadieno así como copolímeros de mono- o diolefinas o mezclas de los polímeros mencionados;

poliestireno así como copolímeros de estireno o a-metilestireno con dienos y/o derivados de acrílo, 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, por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno) así como sus copolímeros;

polímeros, que se derivan de ácidos α,β -insaturados y sus derivados, tales como poli(acrilatos), poli(metacrilatos), poli(acrilamidas) y poli(acrilonitrilos);

polímeros, que se derivan de alcoholes insaturados y aminas o de sus derivados de acilo o acetales, por ejemplo poli(alcohol vinílico) y poli(acetato de vinilo);

poliuretanos, en particular poliuretanos termoplásticos, poli(amidas), poli(ureas), poli(feniléneteres), poli(ésteres), poli(carbonatos), poli(sulfonas), poli(etersulfonas) y poli(etercetonas).

Entre las pinturas, que pueden estabilizarse con los compuestos fenólicos polinucleares descritos, figuran, entre otros, lacas tales como lacas de resina alquídica, lacas de dispersión, lacas de resina epoxídica, lacas de poliuretano, lacas de resina acrílica y lacas de nitrato de celulosa, o lasures tales como lasures protectores de madera.

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

Otro objeto de la presente invención es una composición de combustible para turbinas, que contiene un combustible para turbinas (*jet fuel*) y al menos uno de los compuestos fenólicos polinucleares descritos.

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

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

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

Aditivos preferidos en el contexto de la presente invención son las clases de compuestos especiales que se exponen a continuación (A), (B) y (C):

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

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

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

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

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

Los aditivos (A) a (C) así como dado el caso otros de los aditivos mencionados anteriormente, pueden emplearse habitualmente en cada caso en cantidades de en cada caso el 0,0001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,6 % en peso y en particular del 0,0015 al 0,4 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de combustible para turbinas.

- 5 Se divulga además un concentrado de aditivos para combustibles para turbinas (*jet fuels*), que contiene al menos uno de los compuestos fenólicos polinucleares descritos, así como dado el caso al menos un diluyente así como dado el caso al menos un aditivo adicional, que se selecciona preferentemente entre los descritos anteriormente. En una forma de realización preferida, el concentrado de aditivos de acuerdo con la invención, tal como entonces también la composición de combustible para turbinas de acuerdo con la invención, contiene uno o varios aditivos del grupo (A), (B) y (C), en particular también mezclas de los mismos tales como (A) + (B), (A) + (C), (B) + (C) y (A) + (B) + (C).

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

- 15 Los compuestos fenólicos polinucleares descritos se encuentran, en el concentrado de aditivos preferentemente en una cantidad del 0,1 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 80 % en peso y en particular del 10 al 70 % en peso, con respecto al peso total del concentrado.

- 20 Los compuestos fenólicos polinucleares descritos son adecuados además de manera ventajosa como estabilizantes en bencinas y en combustibles de destilado medio, en este caso en particular en combustible diésel y fueloil. Por esto se entiende también su modo de acción como antioxidantes en el sentido convencional. En particular sirven, a través de su modo de acción, como estabilizantes para la mejora de la estabilidad térmica de bencinas y combustibles de destilado medio. Además impiden en particular también, a través de su modo de acción como estabilizantes, es decir en su propiedad como dispersantes, depósitos en el sistema de combustible y/o sistema de combustión de motores de bencina o diésel.

- 25 Como bencinas se tienen en cuenta todas las composiciones de bencina habituales en el comercio. Como representantes típicos se mencionarán en este caso el combustible base Eurosuper habitual en el mercado de acuerdo con la norma EN 228. Además, también composiciones de bencina de la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698 son posibles campos de uso para la presente invención.

- 30 Como combustibles de destilado medio se tienen en cuenta todos los combustibles diésel y composiciones de fueloil comercialmente disponibles. En el caso de los combustibles diésel se trata habitualmente de refinados de petróleo, que por regla general tienen un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son generalmente destilados con un punto del 95 % hasta 360 °C o también superior. Estos pueden ser también los denominados "Ultra low sulfur diesel" o "City diesel", caracterizados por un punto del 95 % de por ejemplo como máximo 345 °C y un contenido en azufre de como máximo el 0,005 % en peso o por un punto del 95 % de por ejemplo 285 °C y un contenido en azufre de como máximo el 0,001 % en peso. Además de los combustibles diésel que pueden obtenerse mediante refinación, cuyos componentes principales representan parafinas de cadena larga, son adecuados aquellos que pueden obtenerse mediante gasificación del carbón o licuefacción de gas [combustibles "gas to liquid" (GTL)]. Son adecuadas también mezclas de los combustibles diésel mencionados anteriormente con combustibles regenerativos tales como biodiésel o bioetanol. Son de interés particular actualmente combustibles diésel con bajo contenido en azufre, es decir, con un contenido en azufre inferior al 0,05 % en peso, preferentemente inferior al 0,02 % en peso, en particular inferior al 0,005 % en peso y en especial inferior al 0,001 % en peso de azufre. Los combustibles diésel pueden contener también agua, por ejemplo, en una cantidad de hasta el 20 % en peso, por ejemplo en forma de microemulsiones de diésel-agua o como el denominado "White Diesel".

- 45 En el caso de los fueloil se trata por ejemplo de refinados de petróleo pobres en azufre o ricos en azufre o de destilados de roca o lignito, que presentan habitualmente un intervalo de ebullición de 150 a 400 °C. En el caso de los fueloil puede tratarse de fueloil convencional de acuerdo con la norma DIN 51603-1, que tiene un contenido en azufre del 0,005 al 0,2 % en peso, o se trata de fueloil pobres en azufre con un contenido en azufre del 0 al 0,005 % en peso. Como ejemplos de fueloil se menciona en particular fueloil para hogares de fueloil domésticos o fueloil EL.

- 50 Los compuestos fenólicos polinucleares descritos pueden añadirse o bien al combustible base respectivo, en particular al combustible de bencina o al combustible diésel, solos o en forma de paquetes de aditivos para combustibles, por ejemplo a los denominados paquetes de Diesel-Performance (rendimiento diésel). Los paquetes de este tipo representan concentrados de aditivo para combustibles y contienen por regla general, además de disolventes, también una serie de componentes adicionales como coaditivos, por ejemplo aceites portadores, mejoradores del flujo en frío, inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, dehazer, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano adicionales, mejoradores de la combustión adicionales, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metal, sulubilizadores, marcadores y/o colorantes.

De acuerdo con la invención, la bencina o combustible diésel aditivado comprende, además de los compuestos fenólicos polinucleares descritos, como aditivos para combustibles adicionales en particular al menos un detergente, en adelante denominado componente (D).

5 Como detergentes o aditivos de detergencia (D) se denominan habitualmente inhibidores de depósitos para combustibles. Preferentemente, en el caso de los detergentes se trata de sustancias anfífilas, que tienen al menos un resto hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, en particular de 300 a 5000, principalmente de 500 a 2500, y al menos una agrupación polar, que se selecciona de entre

(Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;

10 (Db) grupos nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo;

(Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;

(Dd) grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;

(De) grupos ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;

15 (Df) agrupaciones de polioxialquileo C_2 a C_4 , que están terminadas por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas o por grupos carbamato;

(Dg) grupos éster de ácido carboxílico;

(Dh) agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupo hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

20 (Di) agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El resto hidrocarburo hidrófobo en los anteriores aditivos de detergencia, que proporciona la solubilidad suficiente en la composición de aceite combustible, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, en particular de 300 a 5000, principalmente de 500 a 2500. Como resto hidrocarburo hidrófobo típico, en particular en relación con las agrupaciones polares (Da), (Dc), (Dh) y (Di), se tienen en cuenta grupos alquilo o alqueno de cadena larga, en particular el resto polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con en cada caso $M_n = 300$ a 5000, en particular de 500 a 2500, principalmente de 700 a 2300.

30 Como ejemplos de los anteriores grupos de aditivos de detergencia se mencionan los siguientes: los aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente polialqueno mono- o polialqueno poliaminas a base de polipropeno o polibuteno o poliisobuteno convencional (es decir con dobles enlaces sobre todo en posición central) con $M_n = 300$ a 5000. Si, en el caso de la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces sobre todo en posición central (generalmente en la posición β y γ), se propone la vía de preparación mediante cloración y posterior aminación o mediante oxidación del doble enlace con aire u ozono hasta dar el compuesto de carbonilo o carboxilo y posterior aminación en condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación pueden emplearse en este caso aminas, tales como, por ejemplo, amoniaco, monoaminas o poliaminas, tales como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Aditivos correspondientes a base de polipropeno se describen en particular en el documento WO-A-94/24231.

40 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) preferidos son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos con un grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal como están descritos en particular en el documento WO-A 97/03946.

Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) preferidos son los compuestos obtenibles a partir de poliisobutenopóxidos mediante reacción con aminas y posterior deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 196 20 262.

45 Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), dado el caso en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos de grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 o de 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal como se describen en particular en el documento WO-A-96/03367 y en el documento WO-A-96/03479. Por regla general, estos productos de reacción representan mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α,β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

50 Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Dc) son en particular productos de reacción de poliisobutenopóxidos que pueden obtenerse a partir de poliisobuteno que presenta

preferentemente sobre todo dobles enlaces terminales con $M_n = 300$ a 5000 con amoniaco, mono- o poliaminas, tal como están descritos en particular en el documento EP-A-476 485.

5 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas C_2-C_{40} con anhídrido de ácido maleico con una masa molar total de 500 a 20000, cuyos grupos carboxilo se han hecho reaccionar completa o parcialmente hasta dar las sales de metal alcalino o alcalinotérreo y un resto remanente de los grupos carboxilo con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular por el documento EP-A-307 815. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear, tal como se describe en el documento WO-A-87/01126, ventajosamente en combinación con detergentes de carburantes habituales tales como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

10 Los aditivos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un éster de alquilo de ácido sulfosuccínico, tal como está descrito en particular en el documento EP-A-639 632. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear ventajosamente en combinación con detergentes de carburante habituales tales como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

15 Los aditivos que contienen agrupaciones de polioxilalquileo C_2-C_4 (Df) son preferentemente poliéteres o polieteraminas que se pueden obtener mediante reacción de alcoholes C_2-C_{60} , alcanodiolos C_6-C_{30} , mono- o di- alquilaminas C_2-C_{30} , alquilociclohexanoles C_1-C_{30} o alquilfenoles C_1-C_{30} con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. En el caso de los poliéteres, tales productos cumplen también propiedades de aceite portador. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

25 Los aditivos que contienen grupos éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcoholes de cadena larga o polioles, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm^2/s a 100 °C, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del isotridecanol. Tales productos cumplen también propiedades de aceite portador.

30 Agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con aditivos que contienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (Dh) son, preferentemente, los correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico sustituido con alquilo o alqueno y en particular los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, que se pueden obtener mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000, con anhídrido de ácido maleico por vía térmica o a través del poliisobuteno clorado. Son de especial interés en este sentido derivados con poliaminas alifáticas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. En las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido se trata, por ejemplo, de grupos ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di- o poliaminas que, a partir de la función amida presentan todavía grupos amina libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas que además de la función imida presentan todavía grupos de amina libres o diimidas, que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Los aditivos de combustible de este tipo se describen en particular en el documento US-A-4 849 572.

35 En el caso de los aditivos de detergencia del grupo (Dh) se trata preferentemente de los productos de reacción de anhídridos de ácido succínico sustituidos con alquilo o alqueno, en particular de anhídridos de poli(ácido isobutenilsuccínico), con aminas y/o alcoholes. En este sentido se trata por lo tanto de derivados de anhídrido de ácido alquil-, alquenoil- o poliisobutenil-succínico con grupos amino- y/o amido- y/o imido- y/o hidroxilo. Se sobreentiende que estos productos de reacción no pueden obtenerse solo con el uso de anhídrido de ácido succínico sustituido, sino también en el caso del uso de ácido succínico sustituido o derivados de ácido adecuados, tales como haluros o ésteres de ácido succínico.

45 En una forma de realización preferida, el combustible aditivado comprende al menos un detergente a base de una imida de ácido succínico poliisobutenil-sustituida. En especial son de interés las imidas con poliaminas alifáticas. Poliaminas especialmente preferidas son a este respecto etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, pentaetilenhexamina y principalmente tetraetilenpentamina. El resto poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio en número M_n de preferentemente 500 a 5000, de manera especialmente preferente de 500 a 2000 y en particular de aproximadamente 1000.

50 Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) generadas mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina,

tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden proceder de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" se describen en particular en el documento EP-A-831 141.

5 Preferentemente, los aditivos de detergencia (D) mencionados se usan junto con los compuestos fenólicos polinucleares descritos en combinación con al menos un aceite portador.

10 Son aceites portadores minerales adecuados las fracciones que se producen durante el procesamiento de petróleo, tales como Brightstock o aceites básicos con viscosidades tales como por ejemplo de la clase SN 500 – 2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxilcanoles. Es útil también una fracción conocida como "hydrocrack oil" que se producirá durante el refinado de aceite mineral (corte de destilado al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, que puede obtenerse a partir de aceite mineral natural hidrogenado catalíticamente de alta presión e isomerizado así como desparafinado). Son asimismo adecuadas mezclas de los aceites portadores minerales mencionados anteriormente.

15 Ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados se seleccionan de entre: poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternalolefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico de alcanoles de cadena larga.

Ejemplos de poliolefinas adecuadas son polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, principalmente a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

20 Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferentemente compuestos que contienen agrupaciones polioxialquileo C_2-C_4 , que se pueden obtener mediante reacción de alcanoles C_2-C_{60} , alcanodíoles C_6-C_{30} , mono- o di-alquilaminas C_2-C_{30} , alquilociclohexanoles C_1-C_{30} o alquilfenoles C_1-C_{30} con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y el documento US-A 4.877.416. Por ejemplo como polieteraminas se pueden usar poli-óxido de alquileo C_2-C_6 -aminas o derivados funcionales de las mismas. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

30 Son ejemplos de ésteres de ácido carboxílico de alcanoles de cadena larga en particular los ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles de cadena larga o polioles, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitados del isooctanol, isononanol, isodecanol y del iso-tridecanol, por ejemplo ftalato de di-(n- o isotridecilo).

Otros sistemas de aceite portador adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 0 452 328 y EP-A 0 548 617.

35 Son ejemplos de aceites portadores sintéticos especialmente adecuados poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, tal como aproximadamente de 5 a 30 unidades de óxido de alquileo C_3-C_6 , tal como se seleccionan, por ejemplo, de entre unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de i-butileno o mezclas de las mismas. Son ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados alcanoles de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, refiriéndose el resto alquilo de cadena larga en particular a un resto alquilo C_6-C_{18} de cadena lineal o ramificado. Como ejemplos preferidos cabe mencionar tridecanol y nonilfenol.

40 Otros aceites portadores sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, tal como se describen en el documento DE-A 101 02 913.

Son aceites portadores preferidos aceites portadores sintéticos, prefiriéndose especialmente poliéteres.

45 Al combustible aditivado se añade el aditivo de detergencia (D) o una mezcla de distintos aditivos de detergencia de este tipo en una cantidad total de preferentemente 10 a 2000 ppm en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 1000 ppm en peso, más preferentemente de 50 a 500 ppm en peso y en particular de 50 a 200 ppm en peso, por ejemplo de 70 a 150 ppm en peso.

50 Cuando se usa conjuntamente un aceite portador, entonces este se añade al combustible aditivado de acuerdo con la invención en una cantidad de preferentemente 1 a 1000 ppm en peso, de manera especialmente preferente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

Como coaditivos adicionales, mejoradores del flujo en frío adecuados son por ejemplo copolímeros de etileno con al menos un monómero insaturado adicional, por ejemplo copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

Como coaditivos adicionales, inhibidores de la corrosión adecuados son por ejemplo ésteres de ácido succínico, principalmente con polioles, derivados de ácido graso, por ejemplo ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados y etanolaminas sustituidas.

5 Como coaditivos adicionales, desemulsionantes adecuados son por ejemplo las sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de fenol- y naftalenosulfonatos alquil-sustituidos y las sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de ácido graso, además alcoxilatos de alcohol, por ejemplo etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo etoxilatos de terc-butilfenol o etoxilatos de terc-pentil-fenol, ácido graso, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo copolímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, polietileniminas y polisiloxanos.

10 Como coaditivos adicionales, dehazer adecuados son por ejemplo condensados de fenol-formaldehído alcoxilados.

Como coaditivos adicionales, antiespumantes adecuados son por ejemplo polisiloxanos modificados con poliéter.

Como coaditivos adicionales, mejoradores del índice de cetano y de la combustión adecuados son por ejemplo nitratos de alquilo, por ejemplo nitrato de ciclohexilo y en particular nitrato de 2-etilhexilo, y peróxidos, por ejemplo peróxido de di-terc-butilo.

15 Como coaditivos adicionales, antioxidantes adecuados son por ejemplo fenoles sustituidos, por ejemplo 2,6-di-terc-butilfenol y 2,6-di-terc-butil-3-metilfenol, así como fenilendiaminas, por ejemplo N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

Como coaditivos adicionales, desactivadores de metal adecuados son por ejemplo derivados de ácido salicílico, por ejemplo N,N'-di-saliciliden-1,2-propandiamina.

20 Como disolvente son adecuados, en particular para paquetes de aditivo para combustibles, por ejemplo disolventes orgánicos no polares, en particular hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "white spirit" así como las mezclas de disolventes técnicas de las denominaciones Shellsol® (fabricante: Royal Dutch / Shell Group), Exxol® (fabricante: ExxonMobil) y nafta disolvente. Además se tienen en cuenta en este caso, en particular en mezcla con los disolventes orgánicos no polares mencionados, disolventes orgánicos polares, principalmente alcoholes tales como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol.

25 Cuando los coaditivos y/o disolventes mencionados se usan conjuntamente en bencina o combustible diésel, se emplean en las cantidades habituales para ello.

Los compuestos fenólicos polinucleares descritos son adecuados además, de manera especialmente ventajosa, como estabilizantes en lubricantes. Como lubricantes o composiciones de lubricante se denominarán en este caso aceites para motores, aceites lubricantes, aceite de transmisión, de conmutación y de transmisión automática y composiciones líquidas relacionadas, que sirven para la lubricación de piezas mecánicamente en movimiento – generalmente como metal. Por estabilización se entiende en este caso principalmente la mejora de la estabilidad frente a la oxidación y al envejecimiento de composiciones de lubricante, es decir, su modo de acción en particular como antioxidantes. Adicionalmente o como alternativa, mediante los compuestos fenólicos polinucleares descritos se mejora la estabilidad frente a cizalladura de composiciones de lubricante, es decir los compuestos fenólicos polinucleares espesan las composiciones de lubricante de manera más efectiva. En algunos casos, los compuestos fenólicos polinucleares descritos actúan también como dispersantes en composiciones de lubricante.

Además se divulga una composición de lubricante, que contiene componentes habituales para ello y al menos uno de los compuestos fenólicos polinucleares descritos. La composición de lubricante de acuerdo con la invención contiene los compuestos fenólicos polinucleares descritos en una cantidad de habitualmente el 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,01 al 10 % en peso, en particular del 0,05 al 8 % en peso y principalmente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de lubricante.

Las composiciones de lubricante económicamente más significativas son aceites para motores así como aceites de transmisión, de conmutación y de transmisión automática. Los aceites para motores se componen habitualmente de aceites de base minerales, que contienen sobre todo constituyentes parafínicos y se producen mediante procesos de tratamiento y purificación costosos en la refinería, con un porcentaje de aproximadamente el 2 al 10 % en peso de aditivos (con respecto a los contenidos de sustancia activa). Para aplicaciones especiales, por ejemplo usos a alta temperatura, los aceites de base minerales pueden sustituirse en parte o por completo por componentes sintéticos tales como ésteres orgánicos, hidrocarburos sintéticos tales como oligómeros de olefina, poli- α -olefinas o poliolefinas o aceites de hidrocrackeo. Los aceites para motores tienen que presentar, también a altas temperaturas, viscosidades suficientemente altas, para garantizar un efecto lubricante correcto y una buena obturación entre cilindro y pistón. Además, los aceites para motores, por sus propiedades de flujo, también tienen que crearse de modo que pueda arrancarse el motor sin problemas a bajas temperaturas. Los aceites para motores tienen que ser estables frente a la oxidación y pueden generar también, en condiciones de trabajo severas, solo pocos productos de descomposición en forma líquida o sólida, así como depósitos. Los aceites para motores dispersan sólidos (comportamiento dispersante), impiden depósitos (comportamiento detergente), neutralizan los productos de reacción ácidos y forman una película protectora frente al desgaste sobre las superficies de metal en el motor. Los aceites para motores se caracterizan habitualmente según las clases de viscosidad (clases SAE).

5 Aceites de transmisión, de conmutación y de transmisión automática están compuestos, en cuanto a sus componentes fundamentales y aditivos, de manera similar a los aceites para motores. La transmisión de fuerza en el sistema de rueda dentada de transmisiones tiene lugar en un alto porcentaje por la presión de líquido en el aceite de transmisión entre los dientes. El aceite de transmisión tiene que crearse, en consecuencia, de modo que mantenga la alta presión a la larga, sin descomponerse. Además de las propiedades de viscosidad, son en este caso los parámetros decisivos el desgaste, resistencia a la presión, fricción, estabilidad frente a cizalladura, tracción y comportamiento de entrada.

10 Los aceites para motores y aceites de transmisión, de conmutación y de transmisión automática contiene, además de los compuestos fenólicos polinucleares que van a emplearse en el sentido de la presente invención, por regla general también al menos uno, generalmente sin embargo algunos o todos los aditivos que se exponen a continuación en las cantidades habituales para ello por regla general (que están indicadas entre paréntesis en % en peso, con respecto a la composición de lubricante total):

(a) antioxidantes (del 0,1 al 5 %):

15 compuestos de azufre, por ejemplo productos de reacción de terpenos (α -pineno), aceites de resina o polibutenos de bajo peso molecular con azufre, sulfuros de dialquilo, trisulfuros de dialquilo, polisulfuros, diarilsulfuros, tioles modificados, mercaptobenzimidazoles, mercaptotriazinas, derivados de tiofeno, xantatos, dialquilditiocarbamate, tioglicoles, tioaldehídos, sulfuro de dibencilo, sulfuros de alquilfenol, sulfuros de dialquilfenol o ácidos carboxílicos que contienen azufre

20 compuestos de fósforo, por ejemplo fosfitos de triarilo y trialquilo, ésteres dialquílicos de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-fosfónico o piperazidas de ácido fosfónico

compuestos de azufre-fósforo, por ejemplo dialquilditiofosfatos de zinc (los dialquilditiofosfatos de metal actúan en aceites lubricantes también como inhibidores de la corrosión y aditivos de alta presión) o productos de reacción de pentasulfuro de fósforo con terpenos (α -pineno, dipenteno), polibutenos, olefinas o ésteres insaturados

25 derivados de fenol, por ejemplo mono-, bis- o trisfenoles con impedimento estérico, fenoles polinucleares con impedimento estérico, polialquilfenoles, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol o metilen-4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol) (los derivados de fenol se emplean con frecuencia en combinación con antioxidantes a base de azufre o a base de amina) aminas, por ejemplo arilaminas tales como difenilamina, fenil- α -naftilamina o 4,4'-tetrametildiaminodifenilmetano

30 desactivadores de metal en el sentido estricto, por ejemplo N-saliciliden-etilamina, N,N'-disaliciliden-etilendiamina, N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina, trietilendiamina, ácido etilendiamintetraacético, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido glicólico, lecitina, tiadiazol, imidazol o derivados de pirazol

(b) mejoradores del índice de viscosidad (del 0,05 al 10 %), por ejemplo: poliisobutenos con un peso molecular de habitualmente 10.000 a 45.000, polimetacrilatos con un peso molecular de habitualmente 15.000 a 100.000, homo- y copolímeros de 1,3-dienos tales como butadieno o isopreno con un peso molecular de habitualmente 80.000 a 100.000, copolímeros de 1,3-dieno-estireno con un peso molecular de habitualmente 80.000 a 100.000, polímeros de anhídrido de ácido maleico-estireno en forma esterificada con un peso molecular de habitualmente 60.000 a 120.000, polímeros estrellados con estructura de bloques por unidades de dienos conjugados y monómeros aromáticos con un peso molecular de habitualmente 200.000 a 500.000, polialquilestirenos con un peso molecular de habitualmente 80.000 a 150.000, poliolefinas de etileno y propileno o terpolímeros de estireno-ciclopentadieno-norborneno con un peso molecular de habitualmente 60.000 a 140.000

(c) Reductores de punto de fluidez (*pour point*) (mejoradores del flujo en frío) (del 0,03 al 1 %), por ejemplo compuestos aromáticos bicíclicos tales como naftaleno con distintos restos alquilo de cadena larga, polimetacrilatos con 12 a 18 átomos de carbono en el resto alcohol, un grado de ramificación entre el 10 y el 30 % en moles y un peso molecular promedio de 5.000 a 500.000, alquilfenoles de cadena larga y ésteres dialquilarílicos de ácido ftálico o copolímeros de distintas olefinas

(d) detergentes (aditivos HD) (del 0,2 al 4 %), por ejemplo naftenatos de calcio, plomo, zinc y manganeso, dicloroestearatos de calcio, fenilestearatos de calcio, clorofenilestearatos de calcio, productos de sulfonación de compuestos aromáticos de alquilo tales como dodecibenceno, sulfonatos de petróleo, sulfonatos de sodio, calcio, bario o magnesio, sulfonatos neutros, básicos y superbásicos, fenatos y carboxilatos, salicilatos, sales de metal de alquilfenoles y sulfuros de alquilfenol, fosfatos, tiofosfatos o derivados de ácido alquenilfosfónico

(e) dispersantes ricos en cenizas (del 0,5 al 10 %), por ejemplo condensados de Mannich de alquilfenol, formaldehído y polialquilenpoliaminas, productos de reacción de anhídridos de poliisobutenilsuccina con polihidroxi-compuestos o poliaminas, copolímeros de metacrilatos de alquilo con metacrilato de dietilaminoetilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiridina o metacrilato de 2-hidroxietilo o copolímeros de acetato de vinilo-fumarato

(f) aditivos de alta presión (*Extreme Pressure Additive*) (del 0,2 al 2,5 %), por ejemplo parafinas cloradas con del 40 al 70 % en peso de contenido en cloro, ácido graso clorado (en particular con grupos terminales triclorometilo), hidrogenofosfitos de dialquilo, fosfitos de triarilo, fosfatos de arilo tales como fosfato de tricresilo, fosfatos de dialquilo, fosfatos de trialquilo tales como fosfato de tributilo, trialquilfosfinas, éster de ácido difosfórico, compuestos nitroaromáticos, derivados de aminofenol del ácido nafténico, éster de ácido carbámico, derivados de ácido ditiocarbámico, 1,2,3-triazoles sustituidos, mezclas de benzotriazol y anhídrido de ácido alquilsuccínico o anhídrido de ácido alquilmaleico, polímeros de 1,2,4-tiadiazol, disulfuro de morfolinobenzotiadiazol, alquilsulfuros clorados, olefinas sulfurizadas, cloronaftalenos sulfurizados, alquiltiocarbonatos clorados, sulfuros y polisulfuros orgánicos tales como disulfuro de bis(4-clorobencilo) y sulfuro de tetraclorodifenilo, tricloroacrolein-mercaptales o en particular dialquilditiofosfatos de zinc (ZDDP)

(g) reductores de fricción (*Friction Modifier*) (del 0,05 al 1 %), en particular compuestos oleosolubles polares, que generan una capa delgada sobre la superficie de fricción por adsorción, por ejemplo alcoholes grasos, amidas grasas, sales de ácido graso, ésteres alquílicos de ácido graso o glicéridos de ácido graso

(h) aditivos antiespuma (del 0,0001 al 0,2 %), por ejemplo siliconas líquidas tales como polidimetilsiloxanos o éteres y sulfuros de polietilenglicol

(i) desemulsionantes (0,1 bis 1 %), por ejemplo dinonilnaftalenosulfonatos en forma de sus sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo

(j) inhibidores de la corrosión (también denominados desactivadores de metal) (del 0,01 al 2 %), por ejemplo aminas terciarias y sus sales, iminoésteres, amidoximas, diaminometanos, derivados de ácidos grasos saturados o insaturados con alcanolaminas, alquilaminas, sarcosinas, imidazolinas, alquilbenzotriazoles, derivados de dimercaptotiadiazol, diarilfosfatos, ésteres de ácido tiosfórico, sales neutras de n-alquilaminas C₈-C₁₈ primarias o cicloalquilaminas con fosfatos de dialquilo con grupos alquilo C₅-C₁₂ ramificados, sulfonatos de metal alcalinotérreo neutros o básicos, nafenatos de zinc, sulfonatos de mono- y dialquilarilo, dinonilnaftalenosulfonatos de bario, lanolina (grasa de lana), sales de metal pesado de ácido nafténico, ácido dicarboxílico, ácidos grasos insaturados, ácidos hidroxigrasos, ésteres de ácido graso, monooleatos de pentaeritritol y sorbitano, O-estearoilalcanolaminas, derivados de ácido poliisobutenilsuccínico o dialquilditiofosfatos de zinc y dialquilditiocarbamatos de zinc

(k) emulsionantes (del 0,01 al 1 %), por ejemplo ácido carboxílico insaturado, de cadena larga, presente en la naturaleza, ácidos nafténicos, ácido carboxílico sintético, sulfonamidas, N-oleilsarcosina, ácido alcanosulfamidoacético, dodecibencenosulfonato, sales de amonio alquiladas de cadena larga tales como cloruro de dimetildodecibencilamonio, sales de imidazolinio, alquil-, alquilaril-, acil-, alquilamino- y acilaminopoliglicoles o mono- y dietanolaminas aciladas de cadena larga

(l) colorantes y aditivos de fluorescencia (del 0,001 al 0,2 %)

(m) agentes conservantes (del 0,001 al 0,5 %)

(n) mejoradores del olor (del 0,001 al 0,2 %)

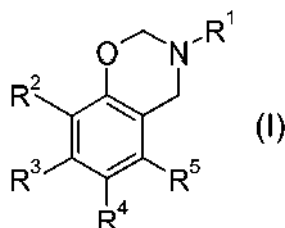
Las composiciones de aceite para motores y aceite de transmisión, de conmutación y de transmisión automática listas para usar típicas en el contexto de la presente invención se componen tal como sigue, refiriéndose los datos para los aditivos a los contenidos de sustancia activa y dando como resultado la suma de todos los componentes siempre el 100 % en peso:

- 40 • del 80 al 99,3 % en peso, en particular del 90 al 98 % en peso de base de aceite para motores o aceite de transmisión, de conmutación y de transmisión automática (aceites de base minerales y/o componentes sintéticos) inclusive los porcentajes de disolventes y diluyentes para los aditivos
- del 0,1 al 8 % en peso de compuestos fenólicos polinucleares como estabilizantes
- del 0,2 al 4 % en peso, en particular del 1,3 al 2,5 % en peso de detergentes del grupo (d)
- 45 • del 0,5 al 10 % en peso, en particular del 1,3 al 6,5 % en peso de dispersantes del grupo (e)
- del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 0,4 al 2,0 % en peso de antioxidantes del grupo (a) y/o aditivos de alta presión del grupo (f) y/o reductores de fricción del grupo (g)
- del 0,05 al 10 % en peso, en particular del 0,2 al 1,0 % en peso de mejoradores del índice de viscosidad del grupo (b)
- 50 • del 0 al 2 % en peso de los otros aditivos de los grupos (c) y (h) a (n)

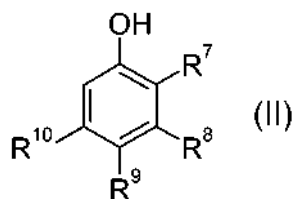
Además se divulga también un procedimiento para la producción de los compuestos fenólicos polinucleares descritos, que se caracteriza por que se hace reaccionar la tetrahidrobenzoxazina I con uno o varios de los fenoles II

iguales o distintos y/o con una o varias de las tetrahydrobenzoxazinas I iguales o distintas a temperaturas de 60 a 250 °C, en particular de 90 a 150 °C, en ausencia o en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo un hidrocarburo aromático tal como tolueno o xileno.

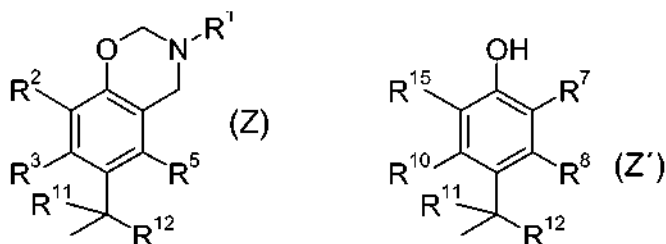
- 5 Se divulgan compuestos fenólicos polinucleares con al menos un resto hidrocarbilo de cadena larga con al menos 26 átomos de carbono. Compuestos fenólicos polinucleares con hasta 20 núcleos de benceno por molécula, que pueden obtenerse mediante la reacción de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I



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



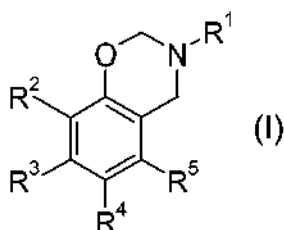
- 20 en la que los sustituyentes R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias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



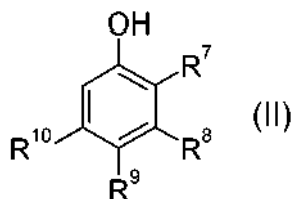
- 25 en los que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 y R^{10} tienen los significados mencionados anteriormente, el sustituyente R^7 puede ser también un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I, el sustituyente R^{15} representa hidrógeno o un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I y los sustituyentes R^{11} y R^{12} pueden ser iguales o distintos y designan hidrógeno o un resto alquilo C_1 a C_{10} ,
- 30 y en la que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 con la estructura parcial unida al núcleo de benceno $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ también pueden formar un segundo anillo de tetrahydrooxazina o los sustituyentes R^2 y R^3 y R^4 y R^5 con las estructuras parciales unidas al núcleo de benceno $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ y $-O-CH_2-NR^{14}-CH_2-$ también pueden formar un segundo y un tercer anillo de tetrahydrooxazina, en el que R^{13} y R^{14} independientemente entre sí significan restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , en el que R^6 tiene el significado mencionado anteriormente,
- 35

con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ o R¹⁴ presente de 26 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ o R¹⁴, cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono.

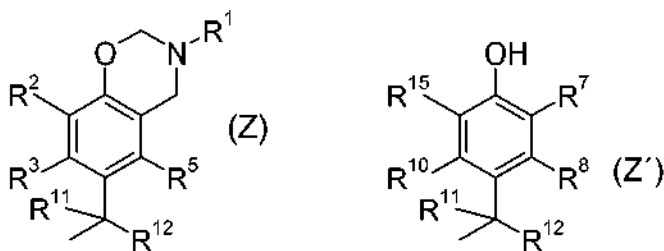
- 5 Se divulgan compuestos fenólicos polinucleares con al menos un resto hidrocarbilo de cadena larga con, de media, al menos 13 átomos de carbono, que se derivan de oligómeros o polímeros de olefinas C₂ a C₁₂. Compuestos fenólicos polinucleares con hasta 20 núcleos de benceno por molécula, que pueden obtenerse mediante reacción de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I



- 10 en la que el sustituyente R¹ designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, en el que R⁶ designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₄, y en la que los sustituyentes R², R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, en el que R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente,
- 15 con uno o varios de los fenoles iguales o distintos de fórmula general II



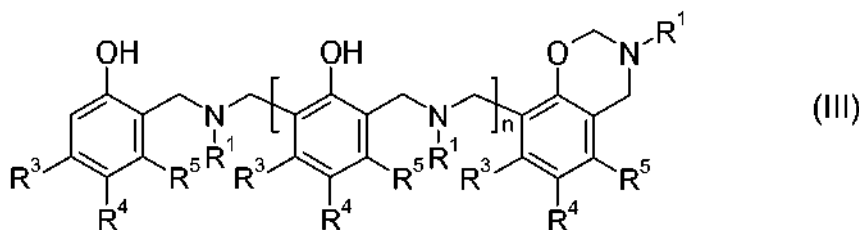
- 20 en la que los sustituyentes R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, en el que R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente, y/o con una o varias de las tetrahydrobenzoxazinas iguales o distintas de fórmula general I, en la que el sustituyente R⁴ también puede representar un resto de fórmula Z y el sustituyente R⁹ también puede representar un resto de fórmula Z'



- 25 en los que los sustituyentes R¹, R², R³, R⁵, R⁷, R⁸ y R¹⁰ tienen los significados mencionados anteriormente, el sustituyente R⁷ también puede ser un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I, el sustituyente R¹⁵ representa hidrógeno o un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I y los sustituyentes R¹¹ y R¹² pueden ser iguales o distintos y designan hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₁₀,
- 30 y en la que los sustituyentes R² y R³ o R³ y R⁴ o R⁴ y R⁵ con la estructura parcial unida al núcleo de benceno -O-CH₂-NR¹³-CH₂- también pueden formar un segundo anillo de tetrahydrooxazina o los sustituyentes R² y R³ y R⁴ y R⁵ con las estructuras parciales unidas al núcleo de benceno -O-CH₂-NR¹³-CH₂- y -O-CH₂-NR¹⁴-CH₂- también pueden formar un segundo y un tercer anillo de tetrahydrooxazina, en el que R¹³ y R¹⁴ independientemente entre sí significa restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, en el que R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente,
- 35

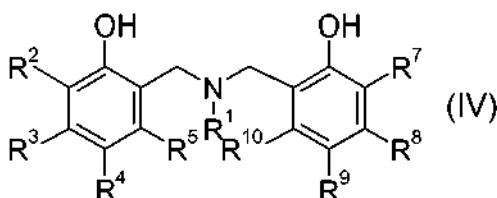
con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} o R^{14} presente, de media, de 13 a 3000 átomos de carbono y se derive de oligómeros o polímeros de olefinas de C_2 a C_{12} y los sustituyentes restantes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} o R^{14} , cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono. Los restos hidrocarbilo generalmente polidispersados con distribución polimérica, que presentan, de media, de 13 a 3000 átomos de carbono y se derivan de oligómeros o polímeros de olefinas C_2 a C_{12} , son por ejemplo aquellos que se derivan de etileno, propileno, buteno, isobuteno, estireno, metilestireno, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 o dodeceno-1. Estos pueden ser restos de homo- o copolímero. Su peso molecular promedio en número M_n asciende al menos a 183, su índice de polidispersidad PDI habitualmente a de 1,05 a 10. En el caso de restos de bajo peso molecular con M_n de 183 a aproximadamente 500 pueden encontrarse también de manera monodispersada. Son de interés particular restos hidrocarbilo polidispersados con distribución polimérica, que se derivan de isobuteno.

Además divulgan oligo- y politetrahidrobenzoxazinas de fórmula general III



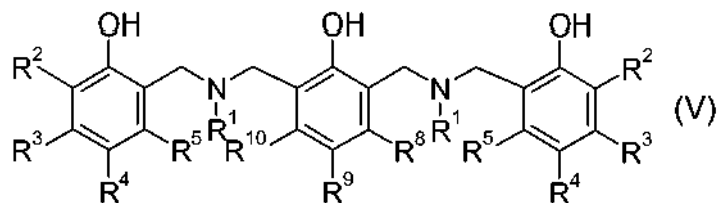
en la que el sustituyente R^1 designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , en el que R^6 designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C_1 a C_4 , en la que los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , en el que R^6 tiene el significado mencionado anteriormente, y en la que n representa un número entero de 0 a 18, con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^3 , R^4 o R^5 presente de 13 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo R^1 , R^3 , R^4 o R^5 , cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono.

Además se divulgan compuestos fenólicos binucleares de fórmula general IV



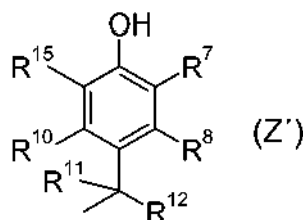
en la que el sustituyente R^1 designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , en el que R^6 designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C_1 a C_4 , y en la que los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , en el que R^6 tiene el significado mencionado anteriormente, con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} presente de 13 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} , cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono.

De acuerdo con la invención se usan o emplean compuestos fenólicos de fórmula general V



en la que el sustituyente R^1 designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , en el que R^6 designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C_1 a C_4 ,

- 5 en la que los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{10} representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno o restos hidrocarbilo con en cada caso 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , en el que R^6 tiene el significado mencionado anteriormente,
en la que el sustituyente R^9 también puede representar un resto de fórmula Z'



- 10 en el que los sustituyentes R^7 , R^8 y R^{10} tienen los significados mencionados anteriormente, el sustituyente R^7 puede ser también un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I, el sustituyente R^{15} representa hidrógeno o un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I y los sustituyentes R^{11} y R^{12} pueden ser iguales o distintos y designan hidrógeno o un resto alquilo C_1 a C_{10} , y con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{10} presente de 13 a 3000, preferentemente de 26 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{10} , cuando representan restos hidrocarbilo, presentan en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono.

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

Ejemplos de preparación

- 20 Ejemplo 1:

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

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

RMN de 1H (400 MHz, 16 barridos, $CDCl_3$):

- 30 Las señales de tetrahydrobenzoxazina ($\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-CH_2-N(-CH_3)-CH_2-O-$; $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-CH_2-N(-CH_3)-CH_2-O-$); así como la señal para un protón en posición orto del 4-poliisobutenilfenol ($\delta = 6,70$ ppm) han desaparecido por completo;
Están presentes en intervalo $\delta = 3,8-3,5$ ppm los protones bencílicos, en el intervalo $\delta = 2,6-2,0$ ppm los protones del grupo N-metilo y en el intervalo $\delta = 6,9-7,2$ ppm los protones aromáticos.

- 35 Ejemplo 2:

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

- 40 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml se dispusieron 170 g de 4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un M_n de 1000) a temperatura ambiente en 100 ml de tolueno. Se añadieron rápidamente 100 g de 3-(dimetilamino)propil-6,8-di-terc-butiltetrahydrobenzoxazina. El

contenido del matraz se calentó a reflujo y se agitó durante 2 horas a reflujo. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se lavó el contenido del matraz con metanol y la fase de tolueno se evaporó a 90 °C y 5 mbar. Se obtuvieron 225 g de producto en forma de un aceite transparente, claro, viscoso.

RMN de ¹H (400 MHz, 16 barridos, CDCl₃):

- 5 5-10 % de señales de tetrahydrobenzoxazina residuales ($\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$; $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$) así como una baja señal residual para un protón en posición orto del 4-poliisobutenilfenol ($\delta = 6,70$ ppm) muestran una conversión del 90 al 95 %; están presentes en el intervalo $\delta = 3,8-3,4$ ppm los protones bencílicos, en el intervalo $\delta = 2,6-2,0$ ppm los protones de los grupos N-metilo y N-metileno y en el intervalo $\delta = 7,0-7,3$ ppm los protones aromáticos.

10 Ejemplo 3:

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

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml se dispusieron 240 g de 4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno altamente reactivo comercialmente disponible Glissopal® 1000 con un M_n de 1000) a temperatura ambiente en 200 ml de tolueno. Se añadieron rápidamente 88 g de 3,6-dimetil-8-terc-butiltetrahydrobenzoxazina. El contenido del matraz se calentó a reflujo y se agitó durante 2 horas a reflujo. La fase de tolueno se evaporó a 150 °C y 5 mbar. Se obtuvieron 313 g de producto en forma de un aceite transparente, claro, viscoso.

- 15 RMN de ¹H (400 MHz, 16 barridos, CDCl₃):

- 20 señales de tetrahydrobenzoxazina residuales ($\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$; $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$) así como una baja señal residual para un protón en posición orto del 4-poliisobutenilfenol ($\delta = 6,70$ ppm) muestran una conversión del 80 %; están presentes en el intervalo $\delta = 3,8-3,4$ ppm los protones bencílicos, en el intervalo $\delta = 2,6-2,0$ ppm los protones del grupo N-metilo y en el intervalo $\delta = 7,0-7,3$ ppm los protones aromáticos.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención):

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

- 30 RMN de ¹H (400 MHz, 16 barridos, CDCl₃):
Con respecto a la integral de los protones metílicos (benzoxazina: 2,45-2,65 ppm; 2-hidroxibencilamina: 2,05-2,30 ppm) dos unidades de fenol están enlazadas con una benzoxazina.

- 35 Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención):

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

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

- 45 RMN de ¹H (400 MHz, 16 barridos, CDCl₃):
Con respecto a la integral de los protones metílicos, (benzoxazina: 2,45-2,65 ppm; 2-hidroxibencilamina: 2,05-2,30 ppm) 9 unidades de fenol están enlazadas con una benzoxazina.

Ejemplo 6:

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

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

- 55 RMN de ¹H (400 MHz, 16 barridos, CDCl₃):

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

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

Ejemplo 7: Compuesto de fórmula Vn mediante reacción de 4-poliisobutenilfenol con 3-(dimetilamino)-propil-6-metil-8-terc-butiltetrahydrobenzoxazina

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

RMN de ^1H (400 MHz, 16 barridos, CDCl_3):

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

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

20 Ejemplos de aplicación

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

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

25 En un matraz de vidrio de tres bocas, que estaba dotado de agitador, refrigerador de reflujo y termómetro, se condujeron en primer lugar a temperatura ambiente 5 l de aire en el plazo de 1 h a través de 150 ml del combustible que va a examinarse. A continuación se calentó el combustible con un baño de aceite hasta 140 °C y se agitó durante 5 h más a esta temperatura. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se filtró toda la cantidad de combustible a través de un filtro de membrana de 0,45 μm . A continuación se determinó por gravimetría el residuo del filtro después de 45 min de secado en la estufa de secado a 115 °C y de secado de dos horas posterior a vacío en el desecador:

Valor ciego (sin aditivo): 8,9 mg

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

35 Compuesto de fórmula Vb (ejemplo de preparación 1): 1,8 mg

Compuesto de fórmula Ve (ejemplo de preparación 2): 1,0 mg

Compuesto de fórmula Vc (ejemplo de preparación 3): 1,0 mg

Compuesto de fórmula IIIv (ejemplo de preparación 4): 1,6 mg

Compuesto de fórmula IIIw (ejemplo de preparación 5): 2,5 mg

Compuesto de fórmula VIc (ejemplo de preparación 6): 1,0 mg

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

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

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

Compuesto de fórmula Vb (ejemplo de preparación 1): 280 °C

Compuesto de fórmula Ve (ejemplo de preparación 2): 260 °C

Compuesto de fórmula Vc (ejemplo de preparación 3): 280 °C

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

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

De acuerdo con la norma DIN 51415 o ASTM D 1094 se determinó, después de la adición de 100 mg/l del compuesto de fórmula Vb, la compatibilidad con el agua del combustible para turbinas y con ello la tendencia

indeseada a formar emulsiones. Para ello se agitaron intensamente 80 ml del combustible para turbinas aditivado y 20 ml de agua de manera definida. Después tuvo lugar una valoración visual de las capas de separación de fases después de en cada caso 1, 5, 30 y 60 minutos. Ya 5 minutos después de la adición de agua se obtuvo una separación completa de combustible y agua, no quedaron porcentajes de emulsión.

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

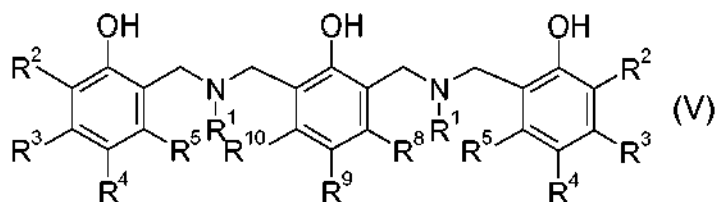
Se empleó un combustible para turbinas de la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91 o ASTM D 1655. El examen de la tendencia de combustibles para turbinas con respecto a sus propiedades de separación de agua tuvo lugar según ASTM D 3948 (prueba "MSEP"). Es característico de estas mediciones el uso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

- 10
- 15 valor ciego (sin aditivo): 98
 Compuesto de fórmula Vb (ejemplo de preparación 1): 97
 Compuesto de fórmula Vc (ejemplo de preparación 3): 98

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

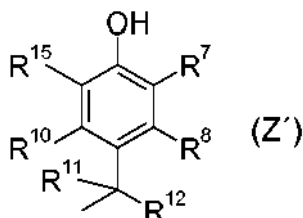
REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos fenólicos de fórmula general V

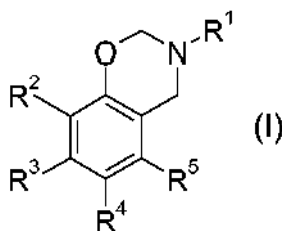


5 en la que el sustituyente R¹ designa un resto hidrocarbilo con de 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, en donde R⁶ designa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₄, en la que los sustituyentes R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno o restos hidrocarbilo con en cada caso de 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, en donde R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente,

10 en donde el sustituyente R⁹ puede representar también un resto de fórmula Z'



15 en la que los sustituyentes R⁷, R⁸ y R¹⁰ representan independientemente entre sí átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarbilo con en cada caso de 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶, en donde R⁶ tiene el significado mencionado anteriormente, el sustituyente R⁷ también puede ser un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I



20 el sustituyente R¹⁵ representa hidrógeno o un resto derivado de una tetrahydrobenzoxazina de fórmula general I y los sustituyentes R¹¹ y R¹² pueden ser iguales o distintos y designan hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₁₀, y con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ presente de 13 a 3000 átomos de carbono y los sustituyentes restantes del grupo de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰, cuando representan restos hidrocarbilo, presentan cada uno de ellos de 1 a 20 átomos de carbono, como antioxidantes para la estabilización de material orgánico no vivo contra la acción de luz, oxígeno y calor.

25 2. Uso de compuestos fenólicos según la reivindicación 1, como antioxidantes en combustibles para turbinas.

3. Uso de compuestos fenólicos según la reivindicación 2, como antioxidantes para la mejora de la estabilidad térmica de combustibles para turbinas.

4. Composición de combustible para turbinas, que contiene un combustible para turbinas y al menos un compuesto fenólico, tal como se define en la reivindicación 1.

30 5. Uso de compuestos fenólicos según la reivindicación 1 como estabilizantes para la mejora de la estabilidad térmica de gasolinas y combustibles de destilado medio.

6. Uso de compuestos fenólicos según la reivindicación 1 como estabilizantes en gasolinas y combustibles de destilado medio para impedir depósitos en el sistema de combustible y/o el sistema de combustión de motores de gasolina o de diésel.

5 7. Gasolina o combustible diésel, que contiene, además de al menos un compuesto fenólico, tal como se define en la reivindicación 1, como aditivo para combustibles adicional, al menos un detergente.