

P.- 41.443

P 6404 Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u> <u>C-10</u>
SUBCLASE <u>G</u> <u>L</u>

7 00 962

C-10

M

8 MAY. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ETHERES POLIFENILENICOS"

Prioridad: Gran Bretaña 10-5-68 N° 22.313/68



La Invención se refiere a ciertos éteres polifenilénicos, que contienen nitrógeno, como compuestos nuevos y a procedimientos para la preparación de estos compuestos. La Invención se refiere, además, a la utilización de estos compuestos nuevos como aditi5 vos, por ejemplo para lubricantes y combustibles.

Los motores de combustión interna se ensucian en mayor o menor grado. Los gases de combustión que salen a lo largo de la pared del pistón y que contienen compuestos orgánicos activos, tales como ácidos, aldehidos y cetonas, dan lugar a la formación de depósitos, tipo laca, sobre las paredes del cilindro y del pistón. Si estos depósitos se encuentran con el aceite lubricante pueden dar lugar a la formación de productos de polimerización, condensación y oxidación, que son parcialmente insolubles en el aceite lubricante, de ma10 nera que puede ocurrir que se forma suciedad, y haya cambio de la viscosidad, y deterioro de las propiedades lubricantes. Además, la presencia de productos ácidos de combustión, puede causar deterioro por corrosión. Para evitar o contrarrestar estos efectos es esencial el empleo de aditivos apropiados. Hasta la fecha han sido propuestos, a este objeto, una extensa variedad de polímeros que contienen grupos polares. Una desventaja de la mayor parte de estos polímeros reside en su poca 15 20 25

21.4.69.



estabilidad térmica, de manera que si el aceite lubricante a que se incorporan, se expone a temperaturas elevadas, se estropean, con lo que su efecto beneficioso disminuye en gran manera o desaparece por completo.

5 Se ha descubierto actualmente una clase de polímeros que, además de eficaces propiedades de dispersión y detergencia, poseen una elevada estabilidad térmica. Estos polímeros son éteres polifenilénicos que tienen, por lo menos, diez núcleos bencénicos en la molécula, de cuyos núcleos bencénicos una parte, por lo menos, soporta uno o más grupos poli-nitrogenados, que comprenden, por lo menos, un átomo de nitrógeno amínico, y una parte, por lo menos, de dichos núcleos bencénicos, soportan uno o más grupos alcohol.

15 Estos polímeros son compuestos nuevos.

Por consiguiente, la Invención se refiere a éteres polifenilénicos de fórmula general $H \left\{ (-A-O-)_p (A-Y-)_q (-A-)_r \right\} H$ en la que las A representan núcleos bencénicos separados unos de otros, a lo sumo por un átomo e Y representa un radical divalente, escogido entre el grupo constituido por -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -NR₁- y -CR₁R₂, donde R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbonados con 10 átomos de carbono como máximo; p es un número entero > 0 y q y r son 0 o números enteros > 0 , siendo $p+q+r \geq 10$; por lo menos,

25
21.4.69.



uno de los enlaces de cada núcleo bencénico con otros dos núcleos bencénicos se establece mediante un radical oxigenado; por lo menos parte de los núcleos bencénicos soportan uno o más grupos polinitrogenados, que comprenden, al menos, un átomo de nitrógeno amínico; y, por lo menos parte de los núcleos bencénicos soportan una o más grupos alcohilo.

Los dos átomos de carbono de los núcleos bencénicos existentes en las moléculas de los éteres polifenilénicos que están enlazados con átomos de carbono de otros núcleos bencénicos, pueden estar en posiciones orto, meta o para, uno respecto al otro. Dependiendo de las posiciones de estos átomos de carbono, los núcleos bencénicos en cuestión pueden describirse también como situados en posición orto, meta o para. La Invención se refiere a éteres polifenilénicos en los que todos los núcleos bencénicos conectados con otros dos núcleos bencénicos, están, mutuamente, en la misma posición, así como a éteres polifenilénicos en los que parte de estos núcleos bencénicos están en una posición y el resto está en una o ambas de las otras dos posiciones posibles. Se prefieren según la Invención los éteres polifenilénicos en los que los núcleos bencénicos están, sustancialmente, en posición para, unos respecto de otros.

Además de los grupos poli-nitrogenados y de los

21.4.69.



grupos alcoholó, que siempre deben encontrarse presentes en parte, al menos, de los núcleos bencénicos, los núcleos bencénicos pueden contener otros sustituyentes, tales como grupos alquénico, halógeno y haloalcoholó; y grupos que contienen oxígeno, en los que el oxígeno está presente en uno o más grupos carbonilo y/o carboxilo. Se concede preferencia a los éteres polifenilénicos en los que por lo menos parte de los núcleos bencénicos soportan, al menos, dos sustituyentes en posición orto respecto a un átomo de oxígeno que conecta los núcleos bencénicos, en particular éteres polifenilénicos en los que estos dos sustituyentes son, ambos, por lo menos en parte, grupos alcoholó.

Los grupos alcoholó que se encuentran presentes como sustituyentes en parte, al menos, de los núcleos bencénicos de los éteres polifenilénicos según la Invención, contienen, preferentemente, al menos en parte, 6 o más átomos de carbono. Se da preferencia a los éteres polifenilénicos en los que los grupos alcoholó contienen, en parte, 6-30 átomos de carbono y, en parte, menos de 6 átomos de carbono, en particular éteres polifenilénicos que comprenden o bien grupos metilo y octilo, o grupos metilo y hexadecilo.

Los grupos poli-nitrogenados presentes como sustituyentes en parte, al menos, de los núcleos bencénicos

21.4.69.



nicos de los éteres polifenilénicos según la Invención, constan, preferentemente, o bien exclusivamente de átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, o contienen, además de estos átomos, átomos de oxígeno que se encuentran presentes en uno o más grupos carbonilo y/o carboxilo. Se concede preferencia a los éteres polifenilénicos según la Invención, en los que los átomos de nitrógeno, presentes en los grupos poli-nitrogenados, derivan de una o más poliaminas, en particular poliaminas alifáticas. Son ejemplos de poliaminas alifáticas adecuadas, las poliaminas polialcoholénicas tales como poliaminas polietilénicas, poliaminas polipropilénicas y poliaminas polibutilénicas. Son ejemplos de poliaminas polietilénicas dietilentriamina, trietilentriamina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y las poliaminas polietilénicas superiores, de peso molecular superior a 1000. Otras poliaminas alifáticas adecuadas son, por ejemplo, etilendiamina, N,N-dimetilpropano-1,3-diamina y hexametilentetramina. Se prefieren los éteres polifenilénicos en los que los átomos de nitrógeno presentes en los grupos poli-nitrogenados derivan de la N,N-dimetilpropano-1,3-diamina o la tetraetilenpentamina.

En los éteres polifenilénicos según la Invención hay, habitualmente, un átomo de oxígeno, presente entre cada dos núcleos bencénicos. En una realización

21.4.69.



modificada de la Invención, los núcleos bencénicos existentes en los éteres polifenilénicos están enlazados, en parte, mediante un radical oxigenado y, en parte, directamente y/o mediante un radical divalente, distinto de oxígeno. Si los núcleos bencénicos están enlazados directamente, hay un enlace simple carbono-carbono, entre un átomo de carbono de uno de los núcleos bencénicos y un átomo de carbono de otro de los núcleos bencénicos. Si hay presente entre los dos núcleos bencénicos, un radical divalente distinto de oxígeno, este radical debe separar los núcleos bencénicos solo mediante un átomo. Sin embargo, ésto no significa que el radical divalente debe contener, solamente, un átomo, ya que el átomo que enlaza los dos átomos de carbono aromáticos de los núcleos bencénicos, uno con otro, puede soportar sustituyentes o cadenas laterales. Los radicales divalentes distintos de oxígeno, que pueden estar presentes entre los núcleos bencénicos se escogen entre el grupo constituido por -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -NR₁- y -CR₁R₂-, en donde R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbonados con 10 átomos de carbono, a lo sumo. Pueden, por ejemplo, obtenerse éteres polifenilénicos en los que los núcleos bencénicos están, en parte, enlazados mediante un radical oxigenado y, en parte, directamente y/o mediante un radical divalente diferente de oxígeno, si se

21.4.69.



utilizan para preparar los éteres polifenilénicos, fenoles de fórmula general: ϕ - ϕ -OH, HO- ϕ - ϕ -OH, ϕ -S- ϕ -OH, HO- ϕ -S- ϕ -OH, ϕ -SO- ϕ -OH, ϕ -SO₂- ϕ -OH, ϕ -CO- ϕ -OH, HO- ϕ -CO- ϕ -OH, ϕ -NR₁- ϕ -OH, ϕ -CR₁R₂- ϕ -OH y HO- ϕ -CR₁R₂- ϕ -OH, en las
5 que ϕ representa un núcleo bencénico que puede llevar, además, sustituyentes. Los monómeros pueden utilizarse como tales o en combinación con uno o más fenoles simples, con la fórmula general ϕ -OH o HO- ϕ -OH.

Si los núcleos bencénicos existentes en los éte
res plifenilénicos están enlazados, en parte, mediante
10 un radical oxigenado y, en parte, directamente y/o mediante un radical divalente distinto de oxígeno, por lo menos uno de los enlaces de cada núcleo bencénico unido a otros dos núcleos bencénicos, debe efectuarse median
15 te un radical oxigenado.

El peso molecular de los éteres polifenilénicos presentes puede variar dentro de amplios límites, con tal que el número de núcleos bencénicos ascienda a
20 10 por lo menos. Se da preferencia a los éteres polifenilénicos de peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido entre 1000 y 1.000.000, en particular a éteres polifenilénicos de peso molecular promedio comprendido entre 5.000 y 100.000.

Los éteres polifenilénicos según la Invención,
25 pueden prepararse muy adecuadamente, por unión oxidante
21.4.69.



de uno o más fenoles, con oxígeno o un gas que contenga oxígeno, y en presencia de un catalizador. Por lo menos parte de los fenoles deben ser alcohol-fenoles. Como catalizadores son muy adecuados los complejos de un compuesto de cobre y un compuesto nitrogenado. Esta preparación puede realizarse o bien directamente, o indirectamente. Mediante el camino directo, se preparan los éteres polifenilénicos mediante unión oxidante de uno o más fenoles; al menos parte de tales fenoles llevan uno o más grupos alcohol, y, parte al menos, de tales fenoles llevan uno o más grupos poli-nitrogenados que comprenden, al menos, un átomo de nitrógeno amínico. Mediante el camino indirecto, se preparan los éteres polifenilénicos mediante unión oxidante de uno o más fenoles, que no soportan grupos poli-nitrogenados que contienen, por lo menos, un átomo de nitrógeno amínico, parte, al menos, de cuyos fenoles llevan uno o más grupos alcohol, y tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos así obtenidos, con lo que uno o más de dichos grupos poli-nitrogenados se introducen en parte, al menos, de los núcleos bencénicos.

Pueden obtenerse muy buenos resultados si la preparación de los éteres polifenilénicos se efectúa de la manera siguiente:

(1) Mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialcohol-fenoles y tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos.

21.4.69.



nicos así obtenidos con una o más poliaminas.

(2) Mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialco-
hilfenoles y tratamiento posterior de los éteres poli-
fenilénicos así obtenidos, en primer lugar con uno o
5 más anhídridos de ácidos dicarboxílicos con insturación
etilénica y, seguidamente, con una o más poliaminas.

(3) Mediante unión oxidante de uno o más 2,6-alcohol
fenoles con uno o más 2-alcohol-6-alquenilfenoles y
tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos
10 así obtenidos, con uno o más anhídridos de ácidos dicar
boxílicos olefínicamente instaurados y, seguidamente,
con una o más poliaminas.

Es muy adecuado, como 2-alcohol-6-alquenilfe-
nol utilizable para preparar éteres polifenilénicos, se
15 gún el método mencionado en (3), el 2-metil-6-alilfe-
nol.

Es muy adecuado, como anhídrido de un ácido
dicarboxílico olefínicamente insaturado, utilizable pa-
ra preparar éteres polifenilénicos, según los métodos
20 citados en (2) y (3), el anhídrido maleico.

(4) Mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialco-
hilfenoles con uno o más 2,6-dialcohol-4-alcoxycarbonil-
fenoles y tratamiento posterior de los éteres polifenilé
nicos así obtenidos con una o más poliaminas.

25 Es muy adecuado, como 2,6-dialcohol-4-alcoxycar
21.4.69.

8 MAY 1969



bonilfenol utilizable para preparar éteres polifenilénicos, según el método mencionado en (4), el 2,6-dimetil-4-butoxicarbonilfenol.

5 (5) Mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholfenoles con uno o más 2-alcohol-6-alcoxicarbonilalcoholfenoles y tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos así obtenidos con una o más poliaminas.

10 Es muy adecuado como 2-alcohol-6-alcoxicarbonilalcoholfenol, utilizable para preparar éteres polifenilénicos según el método mencionado en (5), el 2-metil-6-(1-metil-9-butoxicarbonilnonil)fenol.

15 (6) Mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholfenoles y tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos así obtenidos, en primer lugar con uno o más agentes de cloración y, seguidamente, con una o más poliaminas.

Como agente de cloración, utilizable para preparar éteres polifenilénicos según el método indicado en (6), es muy adecuado el SO_2Cl_2 .

20 Como 2,6-alcoholfenoles utilizables para preparar éteres polifenilénicos, según los métodos mencionados en (1) - (6), son muy adecuados el 2-metil-6-octilfenol y una mezcla de 2,6-dimetilfenol y 2-metil-6-hexadecilfenol.

25 Como poliaminas utilizables para preparar éteres
21.4.69.



polifenilénicos, según los métodos descritos en (1) -
(6), son muy adecuadas la N,N-dimetilpropano-1,3-diami-
na y la tetraetilenpentamina.

5 Son ejemplos específicos de éteres polifenilénicos, según la Invención los siguientes:

(1) Los éteres polifenilénicos preparados por unión
oxidante de 2,6-dimetilfenol, 2-metil-6-hexadecilfenol
y 2-metil-6-alilfenol, en la relación molar de 1:1:0,5,
y reacción del éter polifenilénico así obtenido (Polí-
10 mero 1), en primer lugar con anhídrido maleico (dando
el Polímero 2) y, seguidamente, con la N,N-dimetilpro-
pano-1,3-diamina.

(2) Los éteres polifenilénicos preparados por unión
oxidante de 2,6-dimetilfenol, 2-metil-6-hexadecilfenol y
15 2-metil-6-alilfenol en la relación molar de 1:1:0,25 y
reacción del éter polifenilénicos así obtenido (Políme-
ro 3), en primer lugar, con anhídrido maleico (dando el
Polímero 4) y, seguidamente, con la tetraetilenpentami-
na.

20 (3) Los éteres polifenilénicos preparados por unión
oxidante de 2,6-dimetilfenol, 2-metil-6-hexadecilfenol
y 2-metil-6-(1-metil-9-butoxicarbonilnonil)fenol, en
la relación molar de 1:1:0,4 y reacción del éster poli-
fenilénico así obtenido (Polímero 5), con N,N-dimetil-
25 propano-1,3-diamina.

21.4.69.



(4) Los éteres polifenilénicos preparados por unión oxidante de 2,6-dimetilfenol y 2-metil-6-hexadecilfenol, en la relación molar de 1:1 y reacción del éter polifenilénico así obtenido (Polímero 6), en primer lugar con SO_2Cl_2 (dando el polímero 7) y, seguidamente, con tetraetilenpentamina.

(5) Los éteres polifenilénicos preparados por unión oxidante de 2,6-dimetilfenol, 2-metil-6-hexadecilfenol y 2,6-dimetil-4-butoxicarbonilfenol, en la relación molar de 1:1:0,1 y reacción del éter polifenilénico así obtenido (Polímero 8) con N,N-dimetilpropano-1,3-diamina.

(6) Los éteres polifenilénicos preparados por reacción del Polímero 6 (véase en (4)), con tetraetilenpentamina.

(7) Los éteres polifenilénicos preparados por unión oxidante de 2-metil-6-octilfenol y reacción del éter polifenilénico así obtenido (Polímero 9) con tetraetilenpentamina.

(8) Los éteres polifenilénicos preparados por reacción del Polímero 6 (véase en (4)), en primer lugar con anhídrido maleico (dando el Polímero 10) y, seguidamente con tetraetilenpentamina.

Los éteres polifenilénicos 1-10, obtenidos como productos intermedios en la preparación de éteres po

25
21.4.69.



lifenilénicos según la Invención, son, asimismo, compuestos nuevos.

5 Si los éteres polifenilénicos según la Invención se utilizan como aditivos de lubricantes, los lubricantes a los que se incorporan, pueden ser aceites lubricantes minerales de viscosidades diversas, pero también aceites lubricantes sintéticos o aceites lubricantes que contienen aceites grasos. También pueden incorporarse a grasas lubricantes. Los éteres polifenilénicos presentes son de importancia, especialmente, para mejorar las propiedades de aceites lubricantes o minerales o mezclas de los mismos.

15 Los éteres polifenilénicos pueden añadirse a los lubricantes, como tales o en forma de un concentrado, obtenido, por ejemplo, mezclando los polímeros con una pequeña cantidad de aceite. La concentración de los éteres polifenilénicos presentes, en los lubricantes, puede variar dentro de amplios límites. Por lo general, la mejora deseada de las propiedades, se consigue cuando las cantidades añadidas están comprendidas entre el 0,1 y el 10%, en peso, y, en particular, entre el 0,5 y el 5% en peso, pero, en algunos casos, puede ser aconsejable utilizar cantidades mayores que las mencionadas anteriormente, por ejemplo, cuando el lubricante se utiliza como aceite lubricante de motores diesel en los que

20
25
21.4.69.



tiene lugar una acumulación de suciedad grande.

Si los éteres polifenilénicos presentes se uti-
lizan como aditivos de lubricantes, los lubricantes pue-
den contener, además de los éteres polifenilénicos,
5 otros aditivos, como por ejemplo, antioxidantes, aditi-
vos detergentes, aditivos para aumentar la viscosidad,
mejoradores IV, anti-corrosivos, agentes anti-espuma,
agentes para mejorar el efecto lubricante, y otras sus-
tancias que se añaden comúnmente a los lubricantes.

10 Los éteres polifenilénicos según la Invención,
también son muy adecuados como aditivos para combusti-
bles, en particular, gasolinas. Las gasolinas que con-
tienen los éteres polifenilénicos presentes, son capa-
ces de contrarrestar y/o evitar muy eficazmente, la
15 formación de suciedad en el carburador y el sistema de
admisión.

Se ilustra ahora la Invención con la ayuda de
los ejemplos siguientes.

EJEMPLOS

20 Polímero A

Se preparó un complejo de cobre-piridina, tra-
tando con oxígeno una mezcla de 4,0 g. de cloruro cupro
so, 280 ml. de piridina y 400 ml. de nitrobencono, a
20°C, durante 30 minutos, con agitación. A la solución
25 de catalizador así obtenida se añadió una solución de
21.4.69.



67 g. de 2,6-dimetilfenol, 183,5 g. de 2-metil-6-hexadecilfenol y 41,5 g. de 2-metil-6-alilfenol (relación molar 1:1:0,5), en 400 ml. de tolueno, a 30 - 32°C, en un período de 1,5 horas, con agitación, en un medio oxigenado. La mezcla se agitó a 20°C durante otras 20 horas en el medio oxigenado, y después se vertió en metanol acidificado con ácido clorhídrico. El polímero precipitado se recogió en isooctano y la solución se lavó, sucesivamente, con ácido clorhídrico diluido, y amoníaco diluido. La solución en isooctano se dializó a través de una membrana de caucho durante 24 horas, y el residuo se evaporó y se recogió en benceno. Después de precipitar el polímero con ayuda de metanol y de secar al aire el precipitado, se obtuvieron 252 g. de un terpolímero de 2,6-dimetilfenol, 2-metil-6-hexadecilfenol y 2-metil-6-alilfenol, que tenía un peso molecular, $\bar{M}_n = 27.000$.

A 74 g. de este terpolímero en 75 g. de decalina se añadieron, bajo nitrógeno, seis gramos de anhídrido maleico. La mezcla se llevó a 190°C, con agitación, y se mantuvo en esta temperatura durante 20 horas. Después de enfriar, se diluyó la mezcla con un litro de benceno y se filtró. Por precipitación dos veces, con ayuda de metanol, se obtuvieron 72 g. de polímero que tenía un peso molecular $\bar{M}_n = 24.100$.

A 75 g. de este polímero en 30 g. de decalina,

25
21.4.69.



se añadieron quince gramos de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano en 15 g de decalina, a 100°C, bajo nitrógeno. Se elevó la temperatura de la mezcla a 190°C y se mantuvo durante 18 horas, con agitación.

5 La mezcla se recogió en benceno, se filtró y el polímero se precipitó con ayuda de metanol. Producto: 62 g. de polímero con un peso molecular $\bar{M}_n = 16.800$ y un contenido en nitrógeno del 1,0% en peso.

Polímero B

10 Se preparó un complejo de cobre-piridina, tratando con oxígeno una mezcla de 4,0 g de cloruro cuproso y 375 ml de piridina, a 20°C, durante 30 minutos, con agitación. A la solución de catalizador así obtenida se añadió una solución de 99,9 g de 2,6-dimetilfenol, 15 269,4 g de 2-metil-6-hexadecilfenol y 30,8 g. de 2-metil-6-alilfenol (relación molar 1 : 1 : 0,25) en 500 ml. de tolueno, a 30 - 32°C, en un período de 1,5 horas, agitando en un medio oxigenado. Después de añadir 300 ml. de tolueno, se agitó la mezcla a 20°C durante otras 20 20 horas, en el medio oxigenado. Después de diluir con un volumen igual de isooctano, se lavó la mezcla, sucesivamente, con ácido clorhídrico diluido, amoníaco diluído y agua. La solución en isooctano se dializó a través de una membrana de caucho, durante 24 horas, y el residuo se evaporó y se recogió en benceno. Después de pre- 25

21.4.69.



5 cipitar el polímero con ayuda de metanol y secar al aire el precipitado, se obtuvieron 308 g. de un terpolímero de 2,6-dimetilfenol, 2-metil-6-hexadecilfenol y 2-metil-6-alilfenol, que tenía un peso molecular $\bar{M}_n = 38.000$.

5 A 100 g. de este terpolímero en 850 g. de xileno y 500 g. de benceno, se añadieron 6,75 g. de anhídrido maleico, bajo nitrógeno. La mezcla se calentó poco a poco hasta alcanzar una temperatura de 130°C en un tiempo de dos horas, destilando el disolvente. La mezcla se lavó con agua y el polímero se precipitó con metanol y se secó al aire. Producto: 98 g. de polímero de peso molecular $\bar{M}_n = 36.500$.

10 Se añadieron, con agitación, bajo nitrógeno, 95 g. de este polímero en 750 g. de xileno, a una solución de 25 g. de tetraetilenpentamina, en 500 ml. de decalina, que se había llevado previamente a 50°C.

15 Después que se hubo destilado el xileno, se mantuvo la mezcla en agitación, a 190°C durante dos horas. Después de enfriar y diluir con benceno, se lavó la mezcla con agua. Se aisló el polímero mediante precipitación con metanol. Esta precipitación se repitió dos veces.

20 Producto: 92 g. de polímero con un peso molecular $\bar{M}_n = 30.500$ y un contenido en nitrógeno de 1,18% en peso.

21.4.69.



Polímero C

Se preparó un complejo de cobre-piridina tratando con oxígeno una mezcla de 2,5 g. de cloruro cuproso, 175 ml. de piridina y 300 ml. de nitrobenzeno, a 20°C durante 30 minutos, agitando. A la solución de catalizador, así obtenida se añadió una solución de 46 g. de 2,6-dimetilfenol, 125 g. de 2-metil-6-hexadecilfenol y 50 g. de 2-metil-6-(1-metil-9-butoxicarbonilnonil)fenol (relación molar 1 : 1 : 0,4) en 380 g. de tolueno, a 30 - 32°C, en un período de 1,5 horas, agitando, en un medio oxigenado. La mezcla se agitó a 20°C durante otras 22 horas en el medio oxigenado, y después se vertió en metanol acidificado con ácido clorhídrico. El polímero que precipitó se recogió en isooctano y la solución se lavó, sucesivamente, con ácido clorhídrico diluido y amoníaco diluido. La solución en isooctano se dializó a través de una membrana de caucho, durante 24 horas y el residuo se evaporó y se recogió en benceno. Después de precipitar el polímero con metanol y secar al aire el precipitado, se obtuvieron 200 g. de un terpolímero de 2,6-dimetilfenol, 2-metil-6-hexadecilfenol y 2-metil-6-(1-metil-9-butoxicarbonilnonil)fenol, que tenía un peso molecular $\bar{M}_n = 35.500$.

A 76 g. de este terpolímero en 460 g. de benceno, se añadieron quince gramos de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano.
25
21.4.69.



nopropano en 70 g. de decalina, bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla a 180°C, destilando el benceno. Seguidamente se añadieron a la mezcla siete gramos de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano en 13 g. de decalina, y se mantuvo a 180 - 190°C durante 18 horas, con reflujo. Se recogió la mezcla en 1 litro de benceno y se filtró, después de lo cual se aisló el polímero precipitando dos veces con metanol. Producto: 62 g. de polímero de peso molecular \bar{M}_n 23.000 y un contenido en nitrógeno del 1,17% en peso.

Polímero D

Se preparó un complejo de cobre-piridina, tratando con oxígeno una mezcla de 3,0 g. de cloruro cuproso, 840 ml. de piridina y 300 ml. de tolueno, a 20°C, durante 30 minutos, con agitación. A la solución de catalizador así obtenida se añadió una solución de 285 g. de 2,6-dimetilfenol y 780 g. de 2-metil-6-hexadecilfenol (relación molar 1 : 1), en 1650 ml. de tolueno, a 30 - 32°C, en un período de 1,5 horas, con agitación, en un medio oxigenado. La mezcla se agitó a 20°C durante otras 22 horas, en el medio oxigenado y después se lavó, sucesivamente, con ácido clorhídrico diluido y amoníaco diluido. Después de precipitar con metanol se obtuvo un copolímero de 2,6-dimetilfenol y 2-metil-6-hexadecilfenol, que tenía un peso molecular, $\bar{M}_n = 23.700$.

21.4.69.



A una solución de 78 g. de este polímero en 570 g. de tetracloruro de carbono, se añadieron 18,8 g. de SO_2Cl_2 y 100 miligramos de azoisobutironitrilo. La mezcla se mantuvo a 50°C durante 1,5 horas. Después se añadieron otros 100 miligramos de azoisobutironitrilo y la mezcla se mantuvo a 65°C durante cuatro horas más. Por precipitación con metanol, se obtuvo un polímero clorado, con un contenido en cloro del 6,8% en peso.

Al polímero clorado, citado, en 100 g. de xileno, se añadió una solución de 100 g. de tetraetilenpentamina en 50 ml. de xileno, y 30 g. de carbonato potásico. Se calentó la mezcla a 165°C durante 4,5 horas, bajo nitrógeno, y seguidamente se diluyó con xileno y se filtró. Mediante precipitación con metanol se aisló el polímero.

Producto: 78 g. de polímero, con un contenido en nitrógeno del 1,95% en peso y un contenido en cloro del 3,8% en peso.

Polímero E

Se prepararon un complejo de cobre-piridina, tratando con oxígeno una mezcla de 1,0 g. de cloruro cuproso, 70 ml. de piridina y 50 ml. de nitrobenceno, a 20°C, durante 30 minutos, con agitación. A la solución de catalizador así obtenida se añadió una solución de 12,2 g. de 2,6-dimetilfenol, 33,2 g. de 2-metil-6-hexadecil-

25
21.4.69.



fenol, y 2,22 g. de 2,6-dimetil-4-butoxicarbonilfenol (relación molar 1 : 1 : 0,2), en 80 ml. de nitrobenzene-
no, en un medio oxigenado, en 210 minutos, a 30°C. Des-
pués de este período, se continuó agitando en el medio
5 oxigenado durante otras 20 horas. La mezcla de reacción
se vertió en 3 l. de metanol, después de lo cual el po-
límico precipitado se disolvió en isooctano. La solución
en isooctano se dializó durante 48 horas a través de una
membrana de caucho. Se evaporó el isooctano y se recogió
10 el polímico en tolueno. Por precipitación del polímico
con metanol, se obtuvieron 24,7 g. de un terpolímico, con
un peso molecular, $\bar{M}_n = 30.000$.

A 20 g. de este polímico en 50 ml. de tolueno, se
añadieron 5 g. de N,N-dimetilpropano-1,3-diamina, y la
15 mezcla bien agitada, se hirvió durante 20 horas. Se ais-
ló el polímico mediante precipitación con metanol. La pre-
cipitación se repitió cuatro veces. Finalmente, el polí-
mero se secó al aire. Producto: Un polímico de peso mole-
cular $\bar{M}_n = 25.500$ y un contenido en nitrógeno del 0,30%
20 en peso.

Polímico F

Se preparó un copolímico de 2,6-dimetilfenol y
2-metil-6-hexadecilfenol (relación molar 1 : 1), con un
peso molecular, $\bar{M}_n = 16.800$, sustancialmente de la misma
25 forma descrita con anterioridad en "Polímico D".

21.4.69.



180 g. de este copolímero, en tolueno, se añadieron, bajo nitrógeno y con agitación, a una solución de 51 g. de tetraetilenpentamina en 700 ml, de xileno. Después que se hubo destilado el tolueno, la mezcla se mantuvo a 140 - 150°C, durante 17 horas. Después de diluir con un volumen igual de isooctano, se lavó la mezcla con agua. Se evaporó la solución y el polímero se recogió en tolueno. Se aisló el polímero por precipitación en metanol, y se repitió la precipitación dos veces. Producto: 169 g. de polímero con un peso molecular $\bar{M}_n = 27.500$ y un contenido en nitrógeno del 0,32% en peso.

Polímero G

Se preparó un complejo de cobre-piridina, tratando con oxígeno una mezcla de 4,0 g. de cloruro cuproso, 375 ml. de piridina y 100 ml. de tolueno, a 20°C, durante 30 minutos, con agitación. A la solución de catalizador así obtenida se añadió una solución de 390 g. de 2-metil-6-octilfenol en 600 ml. de tolueno, en un período de 5 horas, con agitación, en un medio oxigenado. Se agitó la mezcla a 20°C durante otras 40 horas, en el medio oxigenado. Después de diluir con un volumen igual de isooctano, se lavó la mezcla, sucesivamente, con agua, ácido clorhídrico diluído y de nuevo con agua. La solución en isooctano se dializó a través de una membrana de

21.4.69.



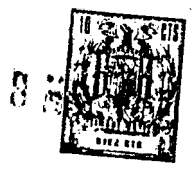
caucho, durante 48 horas. El residuo se evaporó y se
recogió en tolueno. Por precipitación del polímero con
metanol y desecación al aire, se obtuvieron 314 g. de
un homopolímero de 2-metil-6-octilfenol, con un peso
5 molecular $\bar{M}_n = 13.500$.

Se añadieron 194 g. de este homopolímero en
750 ml. de tolueno, bajo nitrógeno, con agitación, a
una solución de 60 g. de tetraetilenpentamina en 300
g. de decalina, que se había llevado a 80°C. Después
10 que se hubo destilado el tolueno, se mantuvo la mezcla
a 190°C durante 3 1/2 horas. Después de enfriar y di-
luir con isooctano, se dializó la solución a través de
una membrana de caucho, con una mezcla de isooctano y
5% en peso de n-butanol, durante 40 horas. Se evaporó
15 el residuo y se recogió en tolueno. Se precipitó el po-
límero en metanol y se secó al aire. Producto: 174 g.
de polímero con un peso molecular $\bar{M}_n = 14.200$ y un con-
tenido en nitrógeno de 0,26% en peso.

Polímero H

20 Se preparó esencialmente en la misma forma
descrita con anterioridad en "Polímero D", un copolíme-
ro de 2,6-dimetilfenil y 2-metil-6-hexadecilfenol (rela-
ción molar 1 : 1), con un peso molecular $\bar{M}_n = 16.000$.

25 Se hicieron reaccionar 215 g. de este copolíme-
ro en 700 g. de tolueno con 14,0 g. de anhídrido maleico,
21.4.69.



5 durante 5 horas, en un autoclave, a 200°C. Después de enfriar, se lavó con agua la mezcla de reacción. Por precipitación con metanol, se obtuvo un copolímero que contenía grupos de anhídrido carboxílico. El copolímero tenía un peso molecular $\bar{M}_n = 19.100$.

10 Se añadieron 195 g. de este copolímero, en tolueno, bajo nitrógeno, con agitación, a una solución de 25 g. de tetraetilenpentamina en 700 g. de decalina, que se había llevado a 60°C. Después de que se hubo destilado el tolueno, se mantuvo la mezcla a 192°C durante dos horas. Se aisló el polímero mediante precipitación con metanol, repitiéndose dos veces la precipitación. Finalmente el polímero se secó al aire. Producto: 200 g. de polímero con un peso molecular, $\bar{M}_n = 22.700$ y un contenido en nitrógeno del 1,03% en peso.

20 Se indica, a continuación, la estabilidad térmica de los polímeros A y C. Esta se determinó en vacío a un ritmo de elevación del calor de 3°C por minuto. Los valores T_{10} , T_{20} y T_{50} son las temperaturas, en °C, a que se observó una pérdida de las muestras, de 10, 20 y 50% en peso.

Polímero	T_{10}	T_{20}	T_{50}
A	390	410	425
C	385	405	425

21.4.69.



Con objeto de apreciar el rendimiento de estos polímeros como dispersantes, se llevó a cabo un ensayo de peptización, consistente en determinar la concentración más baja de aditivo, capaz, todavía, de mantener en suspensión, durante un período de tiempo de 15 minutos, a 250°C, 0,015% en peso de negro de humo, en aceite mineral. Los resultados se indican seguidamente.

Polímero	Resultados del ensayo de peptización
A	0,002
B	0,002
C	0,002
D	0,002
F	0,003
G	0,004
H	0,002

Las propiedades viscosimétricas de los polímeros A, B y C, se indican en la siguiente tabla.

21.4.69.



	Viscosidad cinemática a 37,79C cS	Viscosidad cinemática a 98,89C cS	IV
Aceite de base	58,2	7,39	96
Aceite de base + 1,5% en peso de polímero A	70,7	8,92	110
Aceite de base + 1,5% en peso de polímero B	75,6	9,46	112
Aceite de base + 1,5% en peso de polímero C	70,0	9,05	114

21.4.69.



Con objeto de apreciar el resultado de los polímeros presentes, en los motores, como aditivos de lubricantes, se ensayaron los polímeros B y H en un motor CLR y los polímeros B, C, D y H, en un motor Fiat.

5 Además del ensayo con el aceite de base + 1,5% en peso de los polímeros presentes, se llevaron a cabo, invariablemente, ensayos en paralelo, a efectos comparativos, con el aceite de base y con el aceite de base + 2,0% en peso de un dispersante comercial (que
10 contenía, aproximadamente, el 70% de un producto de reacción de poliisobuteno, anhídrido maleico y tetraetilpentamina, como sustancia activa). El aceite de base era un aceite lubricante parafínico.

Motor Labeco CLR: Un solo cilindro, cuatro tiempos, motor
15 de gasolina refrigerado por agua, calibre 96,3 mm., recorrido 95,2 mm., relación de compresión 8,9. El ensayo se efectuó en condiciones que variaban, a saber, alternativa
mente, 1 1/2 minutos a 2000 rpm, carga de 8-hp y una fuerza
20 de mezcla de 1,0 y 1/2 min. a 1600 rpm, carga de 5-hp y una fuerza de mezcla de 1,7. La temperatura del agua de refrigeración del cilindro era de 90°C y la temperatura del aceite de unos 85°C. La cantidad de aceite lubricante ensayada fue de 1500 g. El combustible era una gasolina plomo, con un contenido en azufre del 0,1% en peso.
25 Duración del ensayo: 60 horas. En este ensayo se midió

21.4.69.



la limpieza del pistón y la formación de lodos en el motor.

5 Motor Fiat 1500: Cuatro cilindros, cuatro tiempos, motor de gasolina refrigerado por agua, calibre 77 mm, recorrido 79,5 mm, relación de compresión 8,8. Condiciones del ensayo velocidad, 3.600 rpm, carga, 34,2 hp, fuerza de la mezcla, alrededor de 1,0.

10 La temperatura del agua de refrigeración del cilindro era de 85°C y la temperatura del aceite de unos 100°C. La cantidad de aceite lubricante ensayado fue de 3500 g. y el combustible una gasolina "premium". Duración del ensayo: 35 y 70 horas, respectivamente. En este ensayo se midió la limpieza del pistón.

15 Los resultados de los ensayos en el motor CLR fueron los siguientes:

21.4.69.

21.4.69.

Polímero	Aceite de base + 1,5% en peso de los presentes polímeros		Aceite de base + 2,0% en peso del dispersante comercial		Aceite de base	
	Limpieza del pistón Σ	Lodos Σ	Limpieza del pistón Σ	Lodos Σ	Limpieza del pistón Σ	Lodos Σ
B	7,0	9,8	4,8	9,0	4,0	5,1
H	7,0	9,7	5,0	8,5	4,1	6,2

Σ 10 = Limpio

Se indican seguidamente los resultados de los ensayos en el motor Fiat.



21.4.69.

Polímero	Aceite de base + 1,5% en peso de uno de los pre-sentes polímeros Limpieza del pistón \times		Aceite de base + 2 % en peso del dispersante co-mercial Limpieza del pistón \times		Aceite de base Limpieza del pistón \times	
	Después de 35 h.	Después de 70 h.	Después de 35 h.	Después de 70 h.	Después de 35 h.	Después de 35 h.
B	8,0	6,8	6,9	5,4	4,7	
C	7,2	6,3	6,7	5,4	5,1	
D	7,6	6,7	6,9	5,4	4,7	
H	7,0	5,8	6,4	5,0	5,6	

\times 10 = Limpio.

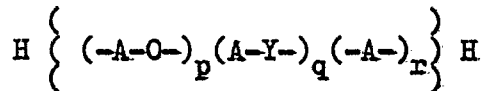


2 AGO.



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar éteres polifenilénicos de fórmula general



5 en la que las A representa núcleos bencénicos separados unos de otros, por un átomo, a lo sumo, e Y representa un radical divalente escogido entre el grupo constituido por -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -NR₁- y -CR₁R₂-, donde R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbonados con 10 átomos de carbono como máximo; p es un número entero >0 y q y r son 0 o números enteros >0, siendo p + q + r ≥ 10; por lo menos uno de los enlaces de cada núcleo bencénico con otros dos núcleos bencénicos, se establece mediante un radical oxigenado; por lo menos, parte de los núcleos bencénicos soportan uno o más grupos poli-nitrogenados que comprenden, al menos, un átomo de nitrógeno amínico; y, por lo menos parte de los núcleos bencénicos soportan uno o más grupos alcohol, mediante unión oxidante de uno o más fenoles, parte, al menos, de cuyos fenoles llevan uno o más grupos alcohol, y, parte al menos, de cuyos fenoles llevan uno o más grupos polinitrogenados que comprenden, al menos, un átomo de nitrógeno amínico.

4.7.69.

2.- Un procedimiento para preparar éteres

EP *Amula de* - 32 -
 no *no se*
 M. J.



2 AGO

polifenilénicos según la reivindicación 1, mediante
 unión oxidante de uno o más fenoles, que no llevan gru-
 pos poli-nitrogenados que comprenden al menos, un átomo
 de nitrógeno amínico, y parte al menos de cuyos fenoles
 5 llevan uno o más grupos alcohilo, y tratamiento poste-
 rior de los éteres polifenilénicos así obtenidos, con lo
 que uno o más de dichos grupos poli-nitrogenados se in-
 troducen en parte, al menos, de los núcleos bencénicos.

3.- Un procedimiento para preparar éteres
 10 polifenilénicos, según la reivindicación 2, mediante
 unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholfenoles y tra-
 tamiento posterior de los éteres polifenilénicos, así
 obtenidos, con una o más poliaminas.

4.- Un procedimiento para preparar éteres
 15 polifenilénicos, según la reivindicación 2, mediante
 unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholfenoles y tra-
 tamiento posterior de los éteres polifenilénicos así ob-
 tenidos, en primer lugar con uno o más anhídridos de
 ácidos dicarboxílicos, olefinicamente insaturados, y,
 20 seguidamente, con una o más poliaminas.

5.- Un procedimiento para preparar éteres
 polifenilénicos, según la reivindicación 2, mediante
 unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholfenoles con
 uno o más 2-alcohol-6-alquenilfenoles y tratamiento pos-
 25 terior de los éteres polifenilénicos así obtenidos, en

4.7.79.



primer lugar con uno o más anhídridos de ácidos dicarboxílicos, olefinicamente insaturados, y, seguidamente con una o más poliaminas.

5 6.- Un procedimiento, según la reivindicación 5, en donde se utiliza el 2-metil-6-alilfenol, como 2-alcohol-6-alquenilfenol.

10 7.- Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en donde se utiliza anhídrido maleico, como anhídrido de un ácido dicarboxílico olefinicamente insaturado.

15 8.- Un procedimiento para preparar éteres polifenilénicos según la reivindicación 2, mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholifenoles con uno o más 2,6-dialcohol-4-alcoxicarbonifenoles y tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos así obtenidos, con una o más poliaminas.

9.- Un procedimiento, según la reivindicación 8, en donde se utiliza el 2,6-dimetil-4-butoxicarbonilfenol como 2,6-dialcohol-4-alcoxicarbonilfenol.

20 10.- Un procedimiento para preparar éteres polifenilénicos según la reivindicación 2, mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholifenoles con uno o más 2-alcohol-6-alcoxicarbonilalcoholifenoles y tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos así obtenidos, con una o más poliaminas.

25 4.7.69.



11.- Un procedimiento, según la reivindicación 10, en donde se utiliza el 2-metil-6-(1-metil-9-butoxicarbonilnonil)fenol, como 2-alcohol-6-alcoxicarbonilalcohol fenol.

5

12.- Un procedimiento para preparar éteres polifenilénicos, según la reivindicación 2, mediante unión oxidante de uno o más 2,6-dialcoholfenoles y tratamiento posterior de los éteres polifenilénicos así obtenidos, en primer lugar con uno o más agentes de cloración y, seguidamente, con una o más poliaminas.

10

13.- Un procedimiento, según la reivindicación 12, en donde se utiliza el SO_2Cl_2 como agente de cloración.

15

14.- Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 3-13, en donde se utiliza o bien 2-metil-6-octilfenol, o una mezcla de 2,6-dimetilfenol y de 2-metil-6-hexadecilfenol, como 2,6-dialcoholfenoles.

20

15.- Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 3-14, en donde se utiliza o bien N,N-dimetilpropano-1,3-diamina o tetraetilenpentamina, como poliamina.

25

16.- Un procedimiento para preparar de éteres polifenilénicos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en donde la unión oxidante de los fenoles

4.7.69.



se efectúa con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador que comprende un complejo de un compuesto de cobre y un compuesto nitrogenado.

5 17.- Un procedimiento para preparar éteres poli-
fenilénicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

1976

P.A.

ALBERTO DE LA HAZA
1976