

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

<b>CONCEDIDA</b> 9 DIC. 1976		(10) ES	(11) NUMERO	436.327	(19) A 1
		(12)	(12) FECHA DE PRESENTACION	4.4.75	
(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS		
	459.750	9.4.74	Estados Unidos		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
	C10M, L				
(34) TITULO DE LA INVENCION					
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ADITIVOS PARA COMBUSTIBLES Y LUBRICANTES.					
(71) SOLICITANTE (S)					
THE LUBRIZOL CORPORATION					
DOMICILIO DEL SOLICITANTE					
29400 Lakeland Blvd., P.O. Box 17100, CLEVELAND, Ohio 44117 Estados Unidos					
(72) INVENTOR (ES)					
Charles Peterson Bryant, estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la Cía. solicitante.					
(73) TITULAR (ES)					
(74) REPRESENTANTE					
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU					

BAD ORIGINAL

ESTRACTO DE LA INVENCION

1

5

10

15

20

Productos de condensación obtenidos por reacción de un compuesto  $\alpha$ -hidroxialquil hidroxiaromático que tiene también al menos un sustituyente hidrocarbílico no condensado con por lo menos un nitrilo, ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico olefínicos son útiles como aditivos de combustibles y lubricantes. El número total de átomos de carbono en los radicales hidrocarbílicos no condensados es de por lo menos unos siete mientras que el radical  $\alpha$ -hidroxialquílico contiene desde uno a unos 36 átomos de carbono y el ácido o nitrilo olefínicos reactivo contiene normalmente dos a aproximadamente cuarenta átomos de carbono. Son particularmente útiles los productos obtenidos a partir de hidroximetil alquil fenoles y derivados de ácidos  $\alpha, \beta$ -olefínicos tales como anhídrido maleico. Productos postratados similarmente útiles se pueden obtener a partir de estos productos de condensación por reacción ulterior con alcoholes, aminas, sales metálicas o metales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

25

30

Esta invención se refiere a nuevos productos de condensación como aditivos de lubricantes y combustibles normalmente líquidos, así como a composiciones de lubricantes y combustibles normalmente líquidos que contienen estos aditivos. También se refiere a los procedimientos para obtener tales productos, productos postratados obtenidos a par-

1       tir de ellos, y concentrados que contienen ambos tipos de  
materiales. Mas particularmente, los aditivos de esta inven-  
ción se obtienen por reacción de ciertos compuestos  $\alpha$ -hidro-  
xi alquil hidroxicromáticos con nitrilos, ácidos o derivados  
5       de ácidos olefínicos.

Descripción de la técnica precedente:

El uso de composiciones de peso molecular relativemen-  
te alto caracterizadas por la presencia en su estructura  
de grupos lipofílicos y lipofóbicos como aditivos de combus-  
10       tibles normalmente líquidos (por ejemplo gasolina, combus-  
tible de reactor, kerosén, fueloil, aceite de calefacción,  
etc) y lubricantes naturales y sintéticos, es bien conoci-  
do a la técnica. Ver, por ejemplo, las exposiciones en "Lu-  
bricant Additives" por C.V. Smalheer y R.Kennedy Smith pu-  
15       blicado por la Lezius-Hiles Co., Cleveland, Ohio, particu-  
larmente las páginas 2-5, y "Lubricants Additives" por H.W.  
Raney publicado por la Noyes Data Corporation, Park Ridge,  
New Jersey (1973), particularmente las páginas 3-92.

Entre los aditivos que se han utilizado en combusti-  
20       bles y lubricantes están los descritos en las Patentes Nor-  
teamericanas 3.701.640; 3.558.743; y 3.493.520.

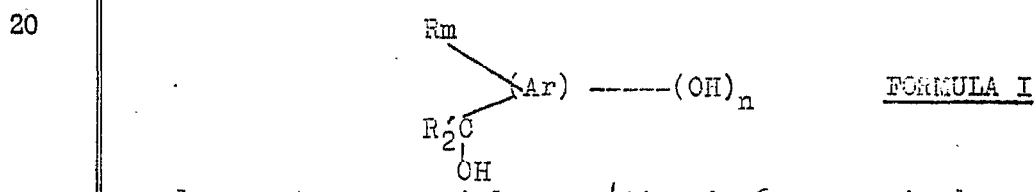
Los materiales descritos en las patentes '743 y '520  
se obtienen por reacción de un copolímero de adición que  
contiene un ácido o anhidrido carboxílico, una amina, un  
25       alquil fenol y un aldehído, mientras que los descritos en  
la patente '640 se obtienen por reacción de un ácido carbo-  
xílico con una poliamina que tiene al menos tres átomos de  
nitrógeno, al menos dos de los cuales son primarios y al  
menos uno de los cuales es secundario, un alquil fenol y  
30       formaldehído.

1 Las Patentes Norteamericanas 3.787.458 y 3.793.202  
revelan productos obtenidos por condensación de un fenol  
con formaldehído y una amina seguido de tratamiento subsi-  
guiente del producto con ácido o mas aldehído.

5 A pesar del conocimiento evidenciado por la tecnica  
precedente anteriormente notificado la investigación de nue-  
vos aditivos de combustibles y lubricantes continua. La con-  
tinuación de la investigación ha sido promovida en parte  
10 por las demandas crecientemente severas de las reducciones  
en la polución producida por el funcionamiento de las má-  
quinas así como por consideraciones económicas y de almace-  
namiento de materiales. Es objeto de la presente invención  
proporcionar aditivos, procedimientos, concentrados y com-  
posiciones que ayudan a satisfacer estas demandas crecien-  
tes.

RESUMEN DE LA INVENCION

Los productos de condensación de la presente inven-  
ción se obtienen por reacción (A) por lo menos un compues-  
to  $\alpha$ -hidroxialquil hidroxiaromático de la fórmula general:



en la que Ar es un ciclo aromático de 6 a aproximadamente  
30 átomos de carbono, R es un radical hidrocarbólico no  
25 condensado de aproximadamente 4 a 700 átomos de carbono,  
cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, un ra-  
dical alquilo de uno a aproximadamente 36 átomos de carbo-  
no, o un radical haloalquilo de uno a aproximadamente 36  
átomos de carbono, n es 1 a 3 y m es 1 a 4 con las condicio-  
30 nes de que (i) el número total de átomos de carbono en an-



1 liza para indicar que el sustituyente está unido en un único  
carbono a un anillo aromático de Ar. El número de átomos  
de carbono en estos sustituyentes es por lo menos aproxima-  
damente siete. Preferiblemente los sustituyentes R son subs-  
5 tancialmente saturados es decir, no contienen mas que un  
enlace carbono-carbono no saturado por cada diez enlaces  
carbono-carbono sencillos. Mas preferiblemente, estos sus-  
tituyentes hidrocarbólicos son radicales alquílicos satura-  
dos de unos 25 a aproximadamente 700 átomos de carbono.  
10 Si bien es posible que cada carbono libre del núcleo aro-  
mático Ar de la FORMULA I puede soportar un sustituyente R,  
es preferible que no haya mas que tres.

Se debe constatar que cuando se utiliza el término  
"hidrocarbilo" en la descripción de un radical o sustituyen-  
15 te en esta especificación y las reivindicaciones del apén-  
dice, se quiere tambien abarcar sustituyentes substancial-  
mente hidrocarbólicos a menos que expresamente se indique  
de otro modo. Tales sustituyentes substancialmente hidro-  
carbólicos son los que están sustituidos con radicales no  
20 hidrocarbólicos que no afectan substancialmente el carácter  
o naturaleza hidrocarbólicos del sustituyente en el contex-  
to de la invención y que por lo tanto deben ser considera-  
dos dentro del alcance del termino "hidrocarbilo" por los  
trabajadores entendidos en la materia. Por ejemplo, es evi-  
25 dente que, en el contexto de esta invención, un sustituyen-  
te hidrocarbólico C<sub>30</sub> y un sustituyente hidrocarbólico C<sub>30</sub>  
con un radical metil mercapto o metoxi serian substancial-  
mente similares en sus propiedades en relación con su uti-  
lización en esta invención, y deben, de hecho, ser admiti-  
30 dos como equivalentes en el contexto de esta invención por

1 alguien de conocimiento corriente en el tema.

Ejemplos no limitantes de radicales que no alteran significativamente la naturaleza hidrocarbónica de los sustituyentes hidrocarbónicos de esta invención incluyen los siguientes:

5 Eter (especialmente radicales hidrocarbiloxi y particularmente alcoxi de hasta 10 átomos de carbono);

Oxa, por ejemplo, uniones -O- en la cadena hidrocarbónica principal;

10 Hidroxi (es decir, no  $\alpha$ -hidroxi)

Nitro

Ciano

Halo, particularmente fluor, cloro y bromo.

Tioéter (especialmente tioéteres alquílicos  $C_1-C_{10}$ );

15 Tia, por ejemplo, uniones -S- en la cadena hidrocarbónica principal;

Sulfonilo ( $O=\overset{|}{S}=O$ ); y

Sulfinilo ( $\overset{|}{S}=O$ ).

20 En general, cuando están presentes tales radicales no-hidrocarbónicos en los sustituyentes R de la FORMULA I no habrá mas que dos de tales radicales por cada diez átomos de carbono en los sustituyentes hidrocarbónicos. Preferiblemente no mas de uno por cada diez átomos de carbono. No obstante, en general es preferible que no estén presentes tales sustituyentes y que los sustituyentes R sean únicamente hidrocarbónicos.

25 Si bién los sustituyentes hidrocarbónicos no condensados de esta invención pueden ser uno o mas sustituyentes de peso molecular relativamente bajo tales como etilo, t-butilo, amilo, heptilo, isooctilo, dodecilo, octadecilo, isooctenilo

30

1 decenilo, fenilo, bencilo,  $\beta$ -etilfenilo, toliilo, ciclo-  
hexilo, 4-etil ciclo-pentilo, etc., con frecuencia es prefe-  
rible que por lo menos uno sea un sustituyente hidrocarbú-  
lico de cadena larga de peso molecular relativamente alto,  
5 que tenga por lo menos 25 átomos de carbono, tal como los  
caracterizados por los radicales alquilo derivados de la  
cera del petróleo, que es predominantemente un hidrocarburo  
alifático de cadena recta de por lo menos 25 átomos de car-  
bono. Radicales R de peso molecular relativamente altos de-  
rivados de la polimerización de olefinas inferiores, particu-  
10 larmente 1-monocolefinas, también se pueden utilizar como  
fuente de los radicales hidrocarbúlicos así como los produ-  
cidos por oligomerización de tales olefinas (por ejemplo,  
tetrapropilo).

15 Generalmente, las fuentes de los radicales R de hidro-  
carburos incluyen principalmente las fracciones de petróleo  
substancialmente saturadas de alto peso molecular y los po-  
límeros de olefinas substancialmente saturadas, en particu-  
lar polímeros de monocolefinas que tienen de 2 a aproximada-  
20 mente 30 átomos de carbono. Los polímeros especialmente úti-  
les son los polímeros de 1-olefinas tales como etileno,  
propeno, 1-buteno, isobuteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-  
1-hepteno, 3-ciclohexil-1-buteno, 2-metil-5-propil-1-hexe-  
no. Polímeros de olefinas medias, es decir olefinas en las  
25 que la unión olefínica no está en la posición terminal, son  
igualmente útiles. Ejemplos de estas son 2-buteno, 3-hexeno  
y 4-octeno.

También son útiles los interpolímeros de las olefinas  
tales como las mencionadas anteriormente con otras sustan-  
30 cias olefínicas interpolimerizables, tales como olefinas

1 aromáticas, olefinas cíclicas y poliolefinas. Tales interpo-  
límeros comprenden, por ejemplo, los preparados por polime-  
rización de isobuteno con estireno; isobuteno con butadieno;  
propeno con isopreno; etileno con piperileno; isobuteno con  
5 cloropreno; isobuteno con p-metil estireno; 1-hexeno con  
1,3-hexadieno; 1-octeno con 1-hexeno; 1-hepteno con 1-pen-  
teno; 3-metil-1-buteno con 1-octeno; 3,3-dimetil-1-penteno  
con 1-hexeno; isobuteno con estireno y piperileno; etc.

10 Las proporciones relativas de las monoclefinas respec-  
to a los otros monómeros en los interpolímeros influye en la  
estabilidad y solubilidad en el aceite de los productos de  
condensación hidroxiaromáticos sustituidos finales que con-  
tienen radicales derivados de tales interpolímeros. Así, por  
razones de solubilidad en el aceite y estabilidad los inter-  
15 polímeros propuestos para utilizar en esta invención deben  
ser sustancialmente alifáticos y sustancialmente saturados,  
es decir, deben contener por lo menos un 80 %, preferible-  
mente un 95 % sobre una base en peso, de unidades derivadas  
de las monoclefinas alifáticas y no mas que aproximadamente  
20 5 % de uniones olefínicas basadas en el número total de unio-  
nes covalentes carbono-carbono. En la mayor parte de los  
casos los porcentajes de uniones olefínicas deben ser menor  
que un 2 % del número total de uniones covalentes carbono-  
carbono.

25 Ejemplos específicos de tales interpolímeros incluyen  
el copolímero de 95 % en peso de isobuteno con 5 % de esti-  
reno; el terpolímero de 98 % de isobuteno con 1 % de pipe-  
rileno y 1 % de cloropreno; el terpolímero de 95 % de iso-  
buteno con 2 % de 1-buteno y 3 % de 1-hexeno; el terpolíme-  
30 ro de 60 % de isobuteno con 20 % de 1-penteno y 20 % de 1-

1 octeno; el copolímero de 80 % de 1-hexeno y 20 % de 1-hepteno; el terpolímero de 90 % de isobuteno con 2 % de ciclohexeno y 8 % de propeno; y el copolímero de 80 % de etileno y 20 % de propeno.

5 Otra fuente de radicales R sustancialmente hidrocarbonados comprende hidrocarburos alifáticos saturados tales como aceites blancos de elevado peso molecular altamente refinados o alcanos sintéticos tales como los obtenidos por hidrogenación de los polímeros olefínicos de elevado peso molecular descritos anteriormente o sustancias olefínicas  
10 de elevado peso molecular.

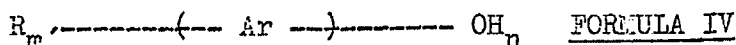
Se prefiere el uso de polímeros de olefinas, que tienen pesos moleculares medios ( $\bar{M}_n$ ) de aproximadamente 750-5.000. Tales  $\bar{M}_n$  se determinan habitualmente por osmometría de presión de vapor (VPO) aunque se pueden utilizar otros  
15 métodos conocidos por los expertos en la materia, tales como cromatografía de impregnación de geles (GPC). Polímeros de olefinas de pesos moleculares mas elevados que tienen  $\bar{M}_n$  desde aproximadamente 10.000 a 100.000 o mas altos se  
20 han encontrado útiles en casos específicos.

Ejemplos de radicales R particularmente preferidos son los derivados de poliisobutenos de  $\bar{M}_n$  (VPO) entre aproximadamente 300 a 10.000. Preferiblemente, estos isobutenos tienen  $\bar{M}_n$  mínimos de aproximadamente 700 a 1.000 y  $\bar{M}_n$  máximos de aproximadamente 3.000 a 5.000 (todos por VPO).  
25

Tales radicales R hidrocarbólicos se pueden unir a los anillos aromáticos del radical Ar de la FORMULA I por técnicas bien conocidas por los expertos en la materia, tales como reacciones de alquilación en presencia de ácidos de Lewis tales como  $F_3B$ ,  $Cl_3Al$ ,  $Cl_4Sn$ , etc. Puesto que ta-  
30

1 les técnicas de alquilación son bien conocidas, no necesi-  
tan ser descritas con mas detalle en este momento.

Los compuestos  $\alpha$ -hidroxialquil, hidroxí-aromáticos de  
esta invención a menudo se pueden derivar, por métodos dis-  
5 cutidos aquí mas adelante, de precursores de hidrocarbilo hi-  
droxí-aromáticos de la fórmula general



en la que m' es 1 ó 2. Característicos de tales precursores  
son los siguientes:

- 10 2,4-di-t-butil fenol  
4-(tetrapropil)fenol  
6-isooctil naftol  
2,4-polipropil fenol, teniendo el radical polipropi-  
lo un Mn de aproximadamente 450  
15 4-poliisobutil fenol, teniendo el radical poliisobu-  
tilo un Mn de aproximadamente 2.200, etc.

Muchos otros precursores adecuados dentro de las limi-  
taciones antes expuestas facilmente vendrán a la mente de  
los expertos. Tambien se pueden utilizar mezclas de dos o  
20 mas de tales precursores y en muchos casos pueden ser comer-  
cialmente preferidas debido a que no implican procesos de  
separación costosos en su producción.

Ulteriores ejemplos de promotores hidroxí-aromáticos  
de los cuales se puede derivar los compuestos  $\alpha$ -hidroxialquí-  
licos de esta invención incluyen fenoles sustituidos, resor-  
25 cinoles, hidroquinonas, catecoles, anisoles, xilenoles, hi-  
droxí-difenil compuestos (es decir, fenil fenoles), bencil  
fenol, feniletíl fenol, bisfenol-A,  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftol,  $\alpha$ - y  $\beta$ -  
metil naftol, tolil naftol, bencil naftol, antracénol, fenil  
30 metil naftol, fenantrol, el éter monometílico de catecol,

1 fenoxi fenol, clorofenol y similares. Así, el radical Ar de la FORMULA I puede ser un radical fenilo, metilfenilo, difenilo, naftilo, antracilo, fenantrilo, clorofenilo o fenoxifenilo.

5 El radical Ar tambien puede ser un radical puente en el que dos o mas ciclos aromáticos se unen a través de una unidad puente tal como un enlace covalente carbono-carbono (es decir, uniendo directamente los dos anillos aromáticos) tambien pueden servir como unidades puente un oxígeno, azufre, polisulfuro, sulfinilo ( $\overset{|}{S}=O$ ), sulfonilo ( $O=\overset{|}{S}=O$ ), amino ( $\overset{|}{N}-R''$ ) (siendo  $R''$  H o un radical hidrocarbílico  $C_1$  a  $C_{30}$ ), oximetileno (por ejemplo  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ) o radicales metileno sustituidos (en los que los sustituyentes son radicales hidrocarbilo  $C_{1-7}$ ).

15 Precursores hidroxiaromáticos particularmente preferidos utilizados como fuentes de los compuestos hidroxialquil hidroxi-aromáticos de la presente invención son fenoles y naftoles mono-sustituidos, particularmente los fenoles monosustituidos (es decir, donde Ar es fenilo y n es uno en las FORMULAS I y II). En tales fenoles monosustituidos, R puede ser un radical  $C_{8-20}$  de peso molecular relativamente bajo usualmente un radical alquilo o alquenilo de cadena recta o ramificada tal como dodecil, dodecil terciario, octenil, etc., o un radical de peso molecular alto tal como los radicales poliisobutenilos antes descritos.

25 En vista de las limitaciones anteriores está claro que los compuestos  $\alpha$ -hidroxialquil hidroxi-aromáticos de esta invención tendrán un mínimo de aproximadamente catorce átomos de carbono. El número máximo de átomos de carbono está limitado solamente por el tamaño de los radicales R no conden-

30

1 sados, p. e., 700 carbonos. Preferiblemente, los compues-  
tos  $\alpha$ -hidroxialquil hidroxiaromáticos tendrán un mínimo de  
aproximadamente treinta carbonos en sus moléculas.

5 Los compuestos  $\alpha$ -hidroxialquil hidroxii-aromáticos uti-  
lizados en esta invención se pueden obtener por numerosos  
procedimientos también harto conocidos a los expertos en la  
materia. Un método particularmente útil es por reacción de  
un precursor hidroxii-aromático tal como los descritos antes  
10 en la FORMULA IV, con un reactivo carbonilo tal como un al-  
dehído o una cetona en presencia de una sustancia básica  
tal como un óxido, hidróxido, alcóxido, carbonato, sulfuro,  
mercapturo metálico. En general, los aldehídos o cetonas  
útiles contienen entre uno y aproximadamente 36 átomos de  
15 carbono. Los reactivos carbonilo que contienen de uno a diez  
átomos de carbono y no insaturación de enlace carbono-carbo-  
no son particularmente preferidos. Para obtener los radica-  
les  $\alpha$ -hidroxialquil  $R_2C-$  deseados estos aldehídos y ceto-  
OH  
nas tienen que ser de naturaleza alquilalifática o alicíclica;  
20 ca; preferiblemente, son aldehídos alifáticos tales como  
formaldehído ( y sus polímeros tales como trioxano y para-  
formaldehído así como disoluciones tales como formalina),  
acetaldehído, butanal, octanal, octodécanal, etc.

25 Así, entre los aldehídos preferidos para utilizar en  
la obtención de los compuestos  $\alpha$ -hidroxialquil hidroxii-aro-  
máticos de la presente invención están los de la fórmula ge-  
neral  $R'CHO$ , en la que  $R'$  es un átomo de hidrógeno o un ra-  
dical alquilo de hasta aproximadamente 36 átomos de carbono  
normalmente en ella  $R'$  es un átomo de hidrógeno o un radi-  
30 cal alquilo de hasta 6 átomos de carbono. El formaldehído

1 incluyendo sus polímeros y disoluciones citadas anteriormen-  
te es el aldehído preferido.

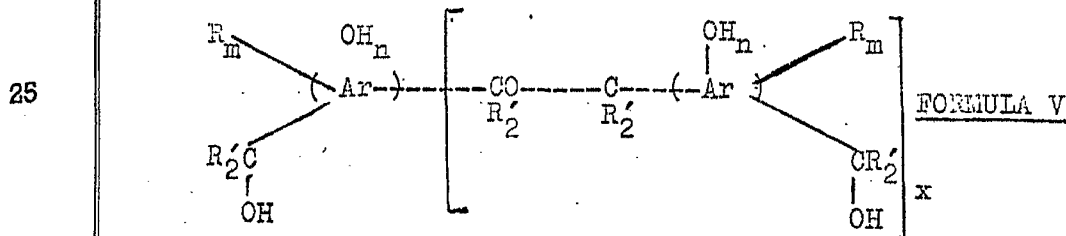
5 En ciertas realizaciones de esta invención R' puede  
ser un radical haloalquilo de uno aproximadamente 8 átomos  
de carbono. Tales radicales son fácilmente obtenidos como  
derivados de reactivos halocarbonilo tales como cloral,  
fluoracetona y hexacloroacetona.

10 Las cetonas preferidas que se pueden utilizar para  
obtener el radical  $\alpha$ -hidroxialquil  $R_2C-$  deseado son las de  
la fórmula general  $R'CR''$  en la que cada radical R' es un  
radical alquilo de hasta aproximadamente 34 átomos de carbo-  
no con la condición de que el número total de átomos de car-  
bono en ambos R' no sea mayor que aproximadamente 36. Normal-  
mente el número total de carbonos no mayor que aproximadamen-  
te 6. Cetonas útiles características incluyen la acetona,  
metil etil cetona, metilbutil cetona, ciclohexanona, acetyl  
ciclopentano, metil octadecil cetona, etc. La acetona es la  
cetona preferida.

20 Los métodos para hacer reaccionar los reactivos carbo-  
nilo antes descritos con los precursores hidroxiaromáticos  
son bien conocidos de los expertos en la materia y no nece-  
sitan ser discutidos en detalle aquí. Generalmente se hace  
reaccionar aproximadamente 0,5 a 5,0 moles, preferiblemente  
25 aproximadamente 1 a 2 moles, de reactivo carbonilo por mol  
de precursor hidroxi-aromático a una temperatura de apro-  
ximadamente 30°C a 300°C, preferiblemente unos 50-125°C, en  
presencia de una cantidad de catalizador de por lo menos un  
material básico tal como los descritos anteriormente, prefe-  
30 riblemente en presencia de aproximadamente 0,1 equivalentes.

1 Materiales básicos preferidos son óxidos, hidróxidos, carbonatos, alcóxidos C<sub>1-8</sub> (incluyendo fenolatos), sulfuros y mer-  
 5 capturos C<sub>1-8</sub> de metales de los grupos Ia, Ib, IIIa, o IIb. La reacción con frecuencia se lleva a cabo en presencia de un disolvente o diluyente normalmente líquido substancialmente inerte no volátil o volátil (por ejemplo, agua, alcohol bajo, nafta de petróleo o aceite mineral diluyente) durante unas 0,1 a 48 horas. Los tiempos de reacción mínimos preferidos son de aproximadamente una a dos horas mientras que los máximos son de aproximadamente diez a dieciocho horas. Después de completar la reacción a menudo es aconsejable neutralizar el catalizador con un ácido tal como un ácido monocarboxílico C<sub>1-8</sub> o un ácido inorgánico tal como ClH, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> y similares. También se pueden utilizar gases de ácidos inorgánicos tales como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> etc.

15 Cuando reaccionan el reactivo carbonilo y el precursor hidroxi-aromático a temperaturas próximas a 125°C y más altas, el producto a menudo es una sustancia oximetilénica u oxialquil metilénica formada por unión de los radicales Ar originales a través de radicales oximetilénicos formados a partir del reactivo carbonilo. Tales productos de reacción de unión oximetilénica se cree que contienen, en su mayor parte, moléculas representadas por la fórmula general.



en la que x es 1 a aproximadamente 4 y R, R', Ar, m y n son como se describió anteriormente.

30 Si bien la reacción que se acaba de describir de reac-

1       tivo carbonilo/precursor hidroxí-aromático está entre los  
métodos preferidos para obtener los compuestos  $\alpha$ -hidroxial-  
quílicos de la presente invención, este no es de ningún mo-  
do el único método. Otros métodos tales como oxidación io-  
5       nica o por radicales libres de un precursor hidroxí-aromá-  
tico adecuadamente sustituido (por ejemplo, uno que tenga  
un radical metilo) fácilmente se le ocurren a los de cono-  
cimientos vulgares en la materia. Por lo tanto, en sus as-  
pectos mas amplios, esta invención no está limitada por el  
10       procedimiento utilizado para obtener los compuestos  $\alpha$ -hidro-  
xialquíl alquíl hidroxí-aromáticos utilizados como (A).

Los productos de condensación de esta invención se  
obtienen por reacción de los compuestos  $\alpha$ -hidroxialquíl al-  
quíl hidroxí-aromáticos antes descritos con al menos un áci-  
15       do carboxílico olefínico o un derivado de éste, o un nitri-  
lo olefínico. Los derivados de ácidos propuestos comprenden  
anhídridos, ésteres, amidas, sales de amonio, sales metáli-  
cas, etc., obtenidas por reacción de los ácidos antes cita-  
dos con varios tipos de mono y poliaminas, alcoholes mono-  
20       o polihídricos, epóxidos, anoniaco, sales metálicas, etc.,  
como se describe en detalle mas abajo.

Los ácidos carboxílicos olefínicos utilizados en la  
preparación de las composiciones de la presente invención  
pueden ser de naturaleza monobásica o polibásica. Cuando  
25       son polibásicos habitualmente son ácidos dicarboxílicos,  
aunque también se pueden utilizar ácidos tri- y tetracarbo-  
xílicos. En general, los ácidos monobásicos útiles contienen  
entre tres y aproximadamente cuarenta átomos de carbono,  
mientras que los ácidos polibásicos útiles contienen entre  
30       cuatro y cuarenta átomos de carbono. Preferentemente el nú-

1 mero máximo de átomos de carbono para ambos tipos de ácidos  
es de aproximadamente veinte.

5 Ejemplos de ácidos carboxílicos olefínicos monobási-  
cos utilizados en la preparación de los productos de esta  
invencción son los de la fórmula:  $R^{\circ}COOH$  en la que  $R^{\circ}$  tiene  
entre dos y hasta unos treinta y nueve, preferiblemente  
hasta unos veinte, átomos de carbono y además se caracteri-  
za por la presencia de por lo menos un enlace carbono-car-  
bono etilénicamente saturado en su estructura.  $R^{\circ}$  puede  
10 ser de naturaleza alifática o alicíclica y puede contener  
otros sustituyentes hidrocarboxílicos tales como radicales  
arilo, alquilarilo, heterocíclicos, etc. Los ácidos prefe-  
ridos corresponden a la fórmula  $R^{\#}CH=CH(CH_2)_n \cdot COOH$  o  $R^{\#}-$   
15  $C=CH(CH_2)_n \cdot COOH$  en las que  $R^{\#}$  es hidrógeno o un radical  
 $R'''$ .

alifático saturado o etilénicamente no saturado de hasta  
aproximadamente 37 átomos de carbono y es normalmente hidró-  
geno o un radical alquilo  $C_{1-7}$ ,  $n'$  es de 0 a 8 y  $R'''$  es hi-  
drógeno o un radical alquilo  $C_1$  a  $C_7$  o  $R^{\circ}$  puede contener  
20 una o mas uniones olefinicas y estas pueden ser conjugadas  
o no conjugadas,  $R^{\circ}$  que contienen solamente una unión ole-  
fínica son preferidos. Preferiblemente estos ácidos son á-  
cidos carboxílicos  $\alpha, \beta$ -olefínicos, es decir, ácidos en los  
que el doble enlace carbono-carbono es adyacente a un gru-  
po carboxilo.  
25

Ejemplos específicos de ácidos carboxílicos monobási-  
cos  $\alpha, \beta$ -olefínicos útiles son el ácido acrílico, los ácidos  
metacrílicos, ácido cinnámico, ácido crotónico, ácido 3-fe-  
nil propenoico, ácido  $\alpha, \beta$ -decenoico, etc. Ácidos no  $\alpha, \beta$ -o-  
30 lefínicos, tales como el ácido alilacético, ácido oleico,

1 ácido linoleico, ácidos ricinoleico y linoleico también se pueden utilizar.

5 Como se indicó anteriormente el reactivo ácido carboxílico olefínico utilizado para preparar los productos de esta invención pueden ser polibásicos, con más frecuencia dibásicos, que contienen hasta cuarenta átomos de carbono. Entre los ácidos carboxílicos dibásicos preferidos están los 10 ácidos  $\alpha, \beta$ , no saturados. Ejemplos de ácidos polibásicos comprenden el ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido itacónico, ácido citracónico, así como linoleico y oleico dimerizados y trimerizados, con frecuencia conocidos como ácidos dímero y trímero.

15 Los nitrilos olefínicos utilizados para preparar los productos de la presente invención son en general análogos a los ácidos antes descritos en que tienen estructuras correspondientes en las cuales por lo menos uno de los radicales ácido carboxílico ha sido sustituido por un radical nitrilo. También contienen de dos aproximadamente cuarenta 20 átomos de carbono excluidos los carbonos nitrilo y frecuentemente son compuestos  $\alpha, \beta$  no saturados. Así, compuestos tales como acrilonitrilo metacrilonitrilo, nitrilo cinnámico, dinitrilo maleico y fumárico, nitrilo oleílico, 2-metilglutaronitrilo, etc., se pueden utilizar para obtener los productos de la presente invención. Otros ejemplos incluyen 25 1-butilvinil nitrilo, 1-hexilvinil nitrilo, 1-ciclohexilnitrilo, 1-t-butilvinil nitrilo, 2-metilvinil nitrilo (es decir, nitrilo crotónico), 2-dodecilvinil nitrilo, 2,2'-didodecilvinil nitrilo, 2-ciclopentilvinil nitrilo, 2-octil-2-metilvinil nitrilo, etc. Otros nitrilos útiles, incluyen 30 compuestos tales como 3-hexenilnitrilo, 4-octenil nitrilo,

1 1-fenilvinil nitrilo, 2-fenilvinil nitrilo, 1-tolúvinil  
nitrilo y 2-fenetilvinil nitrilo.

5 Como se indicó anteriormente, los derivados de áci-  
dos útiles para preparar los productos de la presente in-  
vención son generalmente anhídridos, ésteres, amidas, ami-  
nas sales de amonio y metálicas de los ácidos antes des-  
critos.

10 Los métodos de preparación de tales derivados son  
bien conocidos a los entendidos en la materia y pueden ser  
descritos satisfactoriamente indicando los reactivos uti-  
lizados para obtenerlos. Así, por ejemplo, los ésteres  
derivados para utilizar en la presente invención se pueden  
obtener esterificando alcoholes monohídricos o polihídri-  
cos o epóxidos con cualquiera de los ácidos antes descri-  
tos.

15 En general estos alcoholes mono y polihídricos con-  
tienen de uno a aproximadamente treinta átomos de carbono,  
preferiblemente de uno a aproximadamente veinte átomos de  
carbono. Ejemplos de alcoholes monohídricos alifáticos y  
20 alicíclicos son metanol, etanol, isopropanol, n-butanol,  
t-butanol, isooctanol, ciclopentanol, ciclohexanol, alco-  
hol behenílico, hexacosanol, alcohol neopentílico, alcohol  
isobutílico, alcohol bencílico, alcohol  $\beta$ -feniletílico, 2-  
metilciclohexanol,  $\beta$ -cloroetanol, éter monometílico de eti-  
25 len glicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter mono-  
propílico de dietilenglicol, éter monododecílico de trieti-  
lenglicol, monooleato de etilenglicol, monoestearato de die-  
tilenglicol, alcohol pentílico secundario, alcohol butílico  
terciario, 5-bromo-dodec-5-ol, 3-nitro-octadecanol, el  
30 dioleato de glicerina, etc.

1 Los alcoholes polihídricos útiles generalmente contie-  
nen de dos a diez grupos hidroxí y dos a aproximadamente 25  
carbonos. Estos incluyen, por ejemplo, etilen glicol, dipen-  
ti-len glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, dipropi-  
5 len glicol, tripropilen glicol, dibutilen glicol, tributilen  
glicol, glicol neopentílico y otros alquilen glicoles en los  
que el radical alquileno contiene de dos a aproximadamente  
8 átomos de carbono. Otros alcoholes polihídricos útiles son  
glicerina, monooleato de glicerina, monoestearato de glicerina,  
10 éter monometílico de glicerina, pentaeritritol, di- y  
tri-pentaeritritol, ésteres alquílicos menores de ácido 9,10-  
dihidroxí esteárico, 1,2-butanodiol, 2,3-hexanodiol, trime-  
tilol-propano, 2,4-hexanodiol, pinacol, eritritol, arabitól,  
sorbitol, manitol, 1,2-ciclohexanodiol, xilenglicol, etc.

15 Los derivados ésteres también pueden proceder de alco-  
holes no saturados tales como alcohol alílico, alcohol cin-  
namílico, alcohol propargílico, 1-ciclohexen-3-ol, alcohol  
oleílico, etc.. Todavía otra clase de alcoholes capaces de  
producir los ésteres de esta invención comprende los éter-  
20 alcoholes y amino-alcoholes que incluyen, por ejemplo, los  
oxialquileno-, oxiarileno, aminoalquileno- y aminoarileno-  
alcoholes que tienen uno o más radicales oxialquileno, ami-  
no-alquileno o aminoarileno, oxiarileno. Ejemplos de los  
mismos son Cellosolve, Carbitol, fenoxietanol, heptilfenil-  
25 (oxipropileno)<sub>6</sub>-H, octil-(oxietilen)<sub>30</sub>-H, fenil-(oxioctilen)<sub>2</sub>  
-H, mono-(heptilfenil oxipropilen) glicerina, poli-(óxido de  
estireno), aminoetanol, 3-aminoetilpentanol, di-(hidroxie-  
til) amina, p-amino fenol, tri-(hidroxipropil) amina, N-hi-  
droxietil etilendiamina, N, N, N', N'-tetrahidroxitrimetilen  
30 diamina, y similares. En su mayor parte se prefieren los

1 éter-alcoholes que tienen hasta aproximadamente 15 radica-  
les oxi-alquilenos en los cuales el radical alquileno contie-  
ne desde uno a aproximadamente 8 átomos de carbono. En  
5 general se prefieren los alcoholes mono y polihídricos de  
hasta aproximadamente 16 átomos de carbono y uno a seis  
radicales hidroxílicos.

Epóxidos adecuados son etilen, propilen, y 1- y 2-bu-  
tilen epóxidos y homólogos mas altos de éstos que tienen  
hasta 20 átomos de carbono. Tambien se pueden utilizar epó-  
10 xidos cíclicos tales como 1,2-ciclohexenil epóxido, esti-  
ren epóxido y 4-t-butil epóxido, así como derivados de epó-  
xidos tales como 3-cloro propilen epóxido y 4-fluor-1-buti-  
len epóxido. Tambien se pueden utilizar análogos tio (es  
decir, episulfuros) de los anteriores.

15 De modo similar, tambien se pueden utilizar derivados  
amídicos de los ácidos descritos anteriormente para obtener  
los productos de esta invención. Tales amidas se obtienen  
a partir de compuestos monoamino, compuestos hidroxiamino,  
compuestos poliamino y compuestos de hidroxipoliaminas. Pa-  
20 ra los objetivos de esta invención las hidrazinas y los de-  
rivados orgánicos de hidrazinas se incluyen dentro de las  
distintas clases de compuestos amino. Mezclas de estos dis-  
tintos compuestos amino que contienen dos o mas de las ami-  
nas anteriores tambien se pueden emplear para obtener ami-  
25 das útiles.

Entre las aminas útiles en la obtención de los deri-  
vados de amidas para utilizar en esta invención están las  
monoaminas. Estas monoaminas pueden ser secundarias, es de-  
cir, las que contienen una unión  $\text{H}-\overset{|}{\text{N}}$  (en otras palabras  
30 las que contienen solo un átomo de hidrógeno unido directa-

1 mente a un átomo de nitrógeno amino). Mas preferiblemente,  
sin embargo, contienen por lo menos un grupo amino primario  
es decir, un grupo en el que un átomo de nitrógeno amino  
esté unido directamente a dos átomos de hidrógeno. Estas ami  
5 nas generalmente están sustituidas con radicales hidrocarbú-  
llicos C<sub>1-30</sub>. Preferiblemente, estos radicales hidrocarbú-  
licos son de naturaleza alifática y contienen entre uno y 10  
átomos de carbono. En particular se prefieren radicales hi-  
drocarbúlicos alifáticos saturados que tienen de uno a 10  
10 átomos de carbono.

Los radicales hidrocarbúlicos de las monoaminas antes  
citadas, pueden ser alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos  
(incluyendo radicales alifático-, y cicloalifático aromáticos  
y radicales aromático y alifático cicloalifáticos).

15 Entre las monoaminas preferidas útiles en la obtención  
de derivados utilizados en la obtención de los productos de  
la presente invención son aminas de fórmula general  $\text{HNR}^n\text{R}^3$   
en la que R<sup>n</sup> es un radical alquilo de hasta 10 átomos de car-  
bono y R<sup>3</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  
20 hasta 10 átomos de carbono. Otra clase de monoaminas preferi-  
das son monoaminas aromáticas de fórmula general  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  en  
la que R<sup>4</sup> es un radical fenilo, alquil fenilo, naftilo o al-  
quil naftilo de hasta 10 átomos de carbono y R<sup>5</sup> es un átomo  
de hidrogeno, un radical alquilo de hasta 10 átomos de car-  
25 bono o R<sup>4</sup>. Ejemplos representativos de estas monoaminas son  
etil amina, dietil amina, n-butilamina, di-n-butil amina, ali-  
lamina, isobutil amina coco amina, estearil amina, lauril ami-  
na, oleil amina, anilina, parametil anilina, N-monometil ani-  
lina, difenil amina, bencil amina, tolil amina, metil-2-ci-  
30 clohexil amina, metil lauril amina, etc.

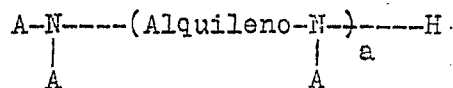
1           También se incluyen las hidroxiaminas en la clase de  
monoaminas útiles. Tales compuestos son los hidroxi-hidro-  
carbilo análogos de las monoaminas antes descritas. Las hi-  
droximonoaminas preferidas tienen las fórmulas generales  
5           siguientes:  $\text{HNR}^7\text{R}^6$  y  $\text{HNR}^9\text{R}^8$ , en las que  $\text{R}^7$  es un radical al-  
quilo o un hidroxi derivado de hasta diez átomos de carbono,  
 $\text{R}^6$  es un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^9$  es un hidroxifenilo,  
un alquilfenilo, un naftilo o un alquilnaftilo de hasta 10  
átomos de carbono y  $\text{R}^8$  es un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^9$  con las  
10           condiciones de que por lo menos uno de  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^6$  y por lo me-  
nos uno de  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^8$  sea hidroxiderivado.

Las hidroximonoaminas adecuadas incluyen etanol amina,  
di-3-propanol amina, 4-hidroxibutil amina, dietanol amina,  
n-metil-2-propilamina, 3-hidroxi anilina, N-hidroxietil eti-  
15           len diamina, N,N-di-(hidroxipropil)propilendiamina y tris-  
(hidroximetil)-metil amina, etc. Si bien en general, se em-  
plean como reactivos las hidroxiaminas que contienen solo  
un radical hidroxi, también se pueden utilizar las que con-  
tienen mas. También se pueden utilizar mezclas de dos o mas  
20           de tales hidroxiaminas.

Las aminas heterocíclicas también son útiles para la  
obtención de derivados de amidas, previniendo que contengan  
un grupo amino primario o secundario. El ciclo también, pue-  
de contener insaturación y puede ser sustituido con radica-  
25           les hidrocarbólicos tales como alquilo, alquenilo, arilo,  
alquilarilo o arilalquilo. Además, el ciclo también puede  
contener otros heteroátomos tales como oxígeno y azufre u  
otros átomos de nitrógeno incluyendo los que no tienen áto-  
mos de hidrógeno unidos a ellos. En general, estos ciclos  
30           tienen 3 a 10, preferiblemente de 5 a 6 miembros en el anillo.

1 Entre tales heterociclos están aziridinas, azetidinas, azo-  
lidinas,, tetra- y dihidropiridinas, pirroles, piperidinas,  
imidazoles, indoles, di- y tetrahidroimidazoles, piperazinas  
isoindoles, purinas, morfollinas, tiamorfollinas, N-amino al-  
5 quil morfollinas, N-amino alquil tiomorfollinas, azepinas, a-  
zocinas, azoninas, azecinas, y tetra-, di- y perhidroderi-  
vados de cada uno de los anteriores, y mezclas de dos o mas  
de estos heterociclos. Las aminas heterociclicas preferidas  
son las aminas heterociclicas saturadas de 5 y 6 miembros  
10 que contienen solo nitrógeno, oxígeno o azufre en el ciclo,  
especialmente piperidinas, piperazinas, tiamorfollinas, mor-  
folinas y pirrolidinas, como se indicó anteriormente. Son  
particularmente preferidas piperidina, piperazina, morfollina  
y pirrolidina.

15 Las poliaminas e hidroxil poliaminas también son útiles  
como aminas para la obtención de derivados de amidas. En-  
tre estas poliaminas están las alquilen poliaminas que inclu-  
yen las que se ajustan en su mayor parte a la fórmula



20 en la que a es una media de números entre aproximadamente  
uno y 10, preferiblemente entre 2 y 8; cada A es indepen-  
dientemente un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbóli-  
co o un radical hidroxihidrocarbólico que tiene hasta apro-  
ximadamente 30 átomos y "alquilen" es un radical hidrocarbó-  
25 lílico divalente de uno a dieciocho átomos de carbono. Pre-  
feriblemente A es un radical alifático de hasta aproxima-  
damente 10 átomos de carbono o un radical alifático de hasta  
aproximadamente 10 átomos de carbono sustituido con uno o  
30 dos radicales hidroxilo, y "alquilen" es un radical alqui-

1 leno inferior que tiene entre 1 y 10, preferiblemente 2 a  
6 átomos de carbono. Especialmente preferidos son las alqui-  
len poliaminas en las que cada A es hidrógeno siendo las  
5 mas preferidas las etilen poliaminas. Tales alquilen polia-  
minas incluyen metilen poliamina, etilen poliaminas, buti-  
len poliaminas, propilen poliaminas, pentilen poliaminas,  
hexilen poliaminas, heptilen poliaminas, etc. Tambien se  
incluyen los homólogos inferiores de tales aminas y amino-  
alquil piperazinas referidos.

10 Poliaminas útiles en la obtención de derivados de a-  
midas comprenden etilendiamina, trietilen tetramina, tris-  
(2-aminoetil)amina, propilen diamina, trimetilen diamina,  
hexametilen diamina, decametilen diamina, octametilen dia-  
mina, di-(heptametilen)triamina, tripropilen tetramina, te-  
traetilen pentamina, trimetilen diamina, pentaetilen hexa-  
15 mina, di(trimetilen)triamina, 2-heptil-3-(2-aminopropil)  
imidazolina, 1,3-bis-(2-aminoetil)imidazolina, 1-(2-amino-  
propil)-piperazina, 1,4-bis-(2-aminoetil)piperazina, 2-me-  
til-1-(2-aminobutil)-piperazina, etc. Homólogos superiores  
20 se obtienen mediante condensación de dos o mas de las al-  
quilen aminas antes descritas y de igual modo son útiles  
como lo son mezclas de dos o mas de las poliaminas antes  
descritas.

25 Las etilen poliaminas, tales como las antes citadas,  
son especialmente útiles por razones de coste y eficacia.  
Tales poliaminas se describen en detalle bajo el titulo  
"Diaminas y Aminas inferiores" en "Encyclopedia of Chemical  
Technology", Segunda Edición, Kirk y Othmer Volumen 7, pa-  
ginas 27-39, Interscience Publishers, División de John Wi-  
30 ley and Sons, 1965. Tales compuestos se preparan del modo

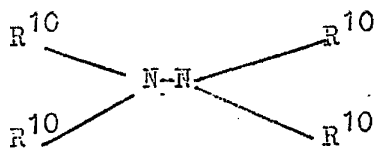
1 mas conveniente por reaccion de un cloruro de alquilen con  
amoniac o por reaccion de un etilen imina con un reacti-  
vo de apertura de anillo tal como amoniaco, etc. Estas rea-  
cciones dan lugar a la formacion de las mezclas algo comple-  
5 jas de alquilen poliaminas, que incluyen productos de con-  
densacion ciclicos tales como piperazinas. Estas mezclas  
son particularmente utiles en la preparacion de las compo-  
siciones de esta invencion. Por otra parte, tambien se pue-  
den obtener productos completamente satisfactorios por el  
10 uso de alquilen poliaminas puras.

Hidroxi poliaminas, por ejemplo, alquilen poliaminas  
que tienen uno o mas radicales hidroxialquilicos en los ato-  
mos de nitrógeno, tambien son utiles para la obtencion de  
derivados de amidas o ésteres. Las hidroxialquil alquilen  
15 poliaminas preferidas son aquellas en las que el radical  
hidroxialquilico es un radical hidroxialquilico inferior,  
es decir, que tiene menos que aproximadamente 10 átomos de  
carbono. Ejemplos de tales hidroxialquil poliaminas son N-  
(2-hidroxietyl) etilen diamina, N,N'-bis-(2-hidroxietyl)eti-  
20 len diamina, 1-(2-hidroxietyl)piperazina, monohidroxi-propil  
dietyl triamina, dihidroxipropil tetraetyl pentamina,  
N-(3-hidroxi-butyl) tetraetyl diamina, etc.

Homólogos superiores se obtienen por condensación de  
las hidroxialquil alquilenaminas descritas a través de los  
25 radicales amino o a través de los radicales hidroxí así co-  
mo mezclas de las anteriores son igualmente útiles.

Los derivados de amidas útiles en la obtención de los  
productos de esta invención también se pueden obtener a par-  
tir de hidrazina o un organo-derivado de la hidrazina de  
30 fórmula general

1



5

en la que cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbílico  $C_1-C_{30}$  siendo por lo menos un  $R^{10}$  un átomo de hidrógeno. Preferiblemente, los otros  $R^{10}$  son radicales alifáticos  $C_1-C_{10}$ . Mas preferible que por lo menos dos radicales  $R^{10}$  sean hidrógeno. Lo mas preferible es que por lo menos dos radicales  $R^{10}$  unidos al mismo átomo de nitrógeno sean hidrógeno y los radicales  $R^{10}$  restantes sean radicales alquilo de hasta 10 átomos de carbono.

10

15

Ejemplos de derivados de hidrazinas son metil hidrazina, N,N-dimetil hidrazina, N,N'-dimetil hidrazina, fenilhidrazina, N-fenil-N'-etilhidrazina, N-(p-tolil)-N'-(n-butil) hidrazina, N-(p-nitrofenil-N-metil)hidrazina, N,N'-di-(p-clorofenil)hidrazina, N-fenil-N'-ciclohexil hidrazina, etc.

20

Tambien se pueden utilizar mezclas de dos o mas de las aminas y poliaminas antes descritas en la obtención de los derivados de amidas usados en la obtención de los productos de esta invención.

25

Tambien entre los productos derivados de amidas útiles son los ácidos N-acrilo- y metacrilo-amino sulfónicos tales como los expuestos en la Patente Norteamericana 3.717.687 que se incorpora aquí como referencia de su pertinente discusión.

30

Medios para la obtención de derivados de ésteres y amidas a partir de los alcoholes y aminas antes descritas son bien conocidos a los enterados en el tema y no necesitan ser descritos en detalle aquí.

Los derivados de las sales de amonio tambien se pueden

1 obtener a partir de cualquiera de las aminas antes descri-  
tas así como de los análogos de amino terciarios de ellos  
(es decir, análogos en los que los radicales  $-NH$  se han sus-  
tituido por radicales  $-R$ -hidrocarbilo o  $-R$ -hidroxihidro-  
5 carbilicos), amoniacos o compuestos de amonio (por ejemplo,  
 $Cl_3NH_4$ ,  $NH_4OH$ , etc.) por técnicas bien conocidas por los  
entendidos en la materia.

Los derivados de sales metálicas útiles en la obten-  
ción de los productos de condensación de la presente inven-  
10 ción también se pueden obtener por técnicas bien conocidas  
por los entendidos en la materia. Preferiblemente se obtie-  
nen a partir de un metal, mezcla de metales, sal metálica  
o mezclas de sales metálicas en las que el metal se elige  
del Grupo Ia, Ib, IIa, o IIb de la tabla periódica aunque  
15 también se pueden utilizar metales de los Grupos IVa, IVb,  
Va, Vb, VIa, VIb, VIIb, y VIII. El anión (es decir ión neu-  
tralizador) de la sal metálica puede ser inorgánico tal co-  
mo haluro, sulfuro, óxido, hidróxido, nitroto, sulfato, tio-  
sulfato, fosfito, fosfato, etc. u orgánico tal como alcanoi  
20 coinferior, sulfonato, etc. Las sales formadas a partir de es-  
tos metales y los productos ácidos pueden ser ya sales "nor-  
males" en las que el metal y el ácido se encuentran en can-  
tidades estequiométricas o sales "básicas" (algunas veces  
llamadas sales "superbase") en las que el metal se encuen-  
25 tra en un exceso estequiométrico con relación al número  
de equivalentes estequiométricos de compuestos que producen  
ácido carboxílico de los cuales se forma ésta. La obtención  
de las últimas es bien conocida a los expertos en la mate-  
ria y se describe en detalle en el libro antes citado "Lu-  
30 bricant Additives" por E.W. Ramey, páginas 67-77, que se

1 cita aquí como referencia por su pertinente descripción  
perteneciente a los métodos de preparación de supersales.

5 Para obtener los productos de condensación de esta  
invención, los compuestos hidroxialquil hidroxí-aromáticos  
antes descritos y los compuestos ácidos carboxílicos, deri-  
vados de ácido o nitrilos se hacen reaccionar juntos a una  
temperatura que oscila desde aproximadamente 50°C hasta la  
temperatura de descomposición del reactivo o producto pre-  
sente que tiene la temperatura de descomposición mas baja.  
10 Preferiblemente la temperatura de reacción mas baja es apro-  
ximadamente 100°C, mas preferiblemente 150°C, mientras que  
la temperatura de reacción más alta es preferiblemente de  
unos 300°C, mas preferiblemente 250°C. En general la rela-  
ción del compuesto hidroxí (A) a ácido, derivado de ácido  
15 o nitrilo, es decir (B), está entre aproximadamente 0,5:1  
a 2:1. La reacción se lleva a cabo normalmente en aproxima-  
damente 0,5 a 96 horas. A menudo es aconsejable llevar a  
cabo tales reacciones en presencia de un disolvente o dilu-  
yente líquido de modo sustancial normalmente inerte, tal co-  
20 mo hidrocarburos, alcoholes, o éteres, o una base de lubri-  
cante tal como las descritas abajo.

Después de la reacción los radicales carboxilo o ni-  
trilo en el producto de condensación de esta invención se  
pueden modificar posteriormente por tratamientos con uno  
25 de los alcoholes, compuestos amino, epóxidos, metales o sa-  
les antes descritos. Tales tratamientos y los medios y con-  
diciones para llevarlos a cabo son bien conocidos a los en-  
tendidos en la materia y no necesitan descripción detallada  
aquí. Por ejemplo, los radicales carboxilo se pueden esteri-  
30 ficar o hacer reaccionar con aminas por técnicas convencio-

1 nales. Los radicales éster se pueden transformar en una  
sal mediante reacción con una sal metálica o en otro éster  
por medio de una reacción con un alcohol o éster. Reaccio-  
5 nes de modificación similares se pueden llevar a cabo con  
aminas, alcoholes o sales metálicas y productos de conden-  
sación que contienen anhídrido. Un radical nitrilo se puede  
transformar en una amidina o amida mediante reacción con  
una amina, hidrólisis, etc., o a un radical amino a través  
de hidrogenación. Los productos post-tratados así obtenidos  
10 generalmente tienen utilidades similares a los de los pro-  
ductos de condensación. El post-tratamiento también puede  
introducir nuevas combinaciones de propiedades tales como  
dispersión en cárter en aceites lubricantes o detergencia  
en carburador en combustibles que hacen estos posproductos  
15 extremadamente deseables y útiles. Sales de metales básicas  
derivados de los productos de condensación antes descritos  
en algunos casos son útiles como agentes gelificantes, par-  
ticularmente de fluidos orgánicos.

20 Los siguientes ejemplos no limitantes demuestran la  
práctica de la presente invención en sus diversos aspectos.  
Todas las partes y porcentajes están en peso a menos que  
expresamente se manifieste de otro modo.

Ejemplo 1 (a).

25 Una mezcla de 1040 partes de un fenol poliisobutilico  
(En del radical poliisobutilo 885) y 326 partes de aceite  
diluente a 55°C se trata con cuatro partes de hidróxido  
sódico acuoso saturado. A continuación se aumenta a 75°C  
la temperatura de la mezcla y se añaden 72 partes de para-  
formaldehído. La mezcla se mantiene a 75°C durante dos horas  
30 mas y luego se deja a 30°C durante 12 horas. El catalizador

1 hidróxido se neutraliza con cuatro partes de ácido acético  
y se añaden a la mezcla de reacción otras 480 partes de a-  
ceite diluyente antes de que aquellase destile totalmente  
a 40-75°C/8-torr. El análisis infrarrojo de la disolución  
5 aceitosa residual demuestra la formación del producto inter-  
medio hidroximetílico deseado.

Ejemplo 1 (b).

Una mezcla de 1918 partes de la disolución aceitosa  
descrita en el Ejemplo 1(a) y 150 partes de anhídrido malei-  
10 co se calienta en etapas lentas a 194°C durante tres horas  
y se mantiene a 190-195°C durante dos horas. A continuación  
se destila totalmente a 190°C/10 torr, durante una hora y  
filtra con filtro complementado para obtener una disolución  
aceitosa del producto de condensación deseado.

15 Ejemplo 2.

A 1453 partes de la disolución aceitosa descrita en  
el Ejemplo 1(b) a 85°C se añaden lentamente 63,5 partes de  
una mezcla de polietilén poliaminas comerciales que tienen  
tres a siete radicales amino por molécula. A continuación  
20 la mezcla de reacción se calienta a 165°C y se mantiene a  
esta temperatura durante tres horas mientras se burbujea  
nitrógeno. Después de guardar durante la noche a temperatu-  
ra ambiente se calienta a 175°C con burbujeo de nitrógeno  
durante otras tres horas y se destila totalmente a 170°C/  
25 8 torr., durante una hora. La filtración con filtro comple-  
mentado proporciona una disolución aceitosa del producto de-  
sado.

Ejemplo 3(a)

30 A una mezcla de 4480 partes del poliisobutil fenol  
descrito en el Ejemplo 1(a), y 3099 partes de aceite di-

1        diluyente a 40°C se añaden 32 partes de hidróxido sódico acuoso y 290 partes de paraformaldehído. La mezcla se mantiene a 80-85°C, durante 15 horas y a continuación se añaden 36 partes de ácido acético, para neutralizar el catalizador  
5        básico. Luego se mantiene la mezcla a 110-130°C durante un total de 12 horas y se filtra a través de tierra de infusorios para obtener 7051 partes de una disolución aceitosa que contiene el producto intermedio hidroximetílico deseado.  
Ejemplo 3(b).

10        A una mezcla de 1258 partes de la disolución aceitosa descrita en el Ejemplo 3(a) a 90°C se añaden lentamente 56 partes de ácido acrílico. La temperatura de reacción se aumenta lentamente durante 1,5 horas a 180°C y se mantiene a 180-210°C durante 8 horas. La mezcla se destila totalmente a 190°C/20 torr. y se filtra para proporcionar una disolución aceitosa del producto de condensación deseado.  
15

Ejemplo 4

20        A 1020 partes del producto de condensación descrito en el Ejemplo 3(b) a 125°C se añaden 30,8 partes de la polietilen poliamina descrita en el ejemplo 2. La temperatura de reacción se aumenta a 165°C durante una hora y se mantiene a 150-165°C durante ocho horas mientras se burbujea con nitrógeno. La filtración de la mezcla proporciona 9,3 partes de una disolución aceitosa del producto deseado.

25        Ejemplo 5(a)

30        A una mezcla de 1268 partes de un hidroximetil fenol, preparado de la misma manera descrita en el Ejemplo 1(a) y 246 partes de aceite diluyente a 50°C se añaden 108 partes de anhídrido cloromálcico. La mezcla de reacción se calienta a 195°C y se mantiene a esta temperatura durante 11.

1 horas . A continuación se enfria a 150°C y se destila total-  
mente a 170°C/10 torr. La mezcla residual resultante se fil-  
tra con ayuda de un filtro para obtener una disolución acei-  
tosa del producto de condensación deseado.

5 Ejemplo 5(b).

A una mezcla de 288 partes de aceite diluyente y 61,5  
partes de polietilenpoliamina descrita en el ejemplo 2 a  
70°C se añaden 1200 partes de la disolución aceitosa descri-  
ta en el Ejemplo 5(a). La mezcla se mantiene a 160°C duran-  
te una hora y se aumenta a 195°C durante un periodo de dos  
10 horas. A continuación se enfria ésta a 150°C y se filtra a  
través de tierra de infusorios para obtener una disolución  
aceitosa del producto deseado.

Ejemplo 6

15 Una mezcla de 1145 partes del producto de condensación  
descrito en el Ejemplo 1(b) y 72 partes de pentaeritritol  
se calienta a 220°C durante 1,5 horas y se mantiene a esta  
temperatura durante otras siete horas. A continuación se a-  
ñaden a la mezcla ocho gramos de aceite diluyente, y se fil-  
tra a 120°C con filtro complementado para obtener una disolución  
20 aceitosa del éster deseado.

Ejemplo 7(a)

Una mezcla de 5180 partes de poliisobutil fenol (En  
del radical poliisobutílico 1037), 200 partes de lentejas  
de hidróxido sódico y 1000 partes de disolvente Stoddard se  
25 calientan a 60-160°C durante 2,5 horas. A continuación se  
burbujea nitrógeno a través de la mezcla a 160°C-190°C du-  
rante 3,5 horas a la vez que se elimina el azeótropo de a-  
gua del mismo. Se calienta durante otras 5,5 horas a 190-  
30 197°C. A continuación se trata la mezcla a 135-145°C con 337

1 partes de  $\text{Cl}_2\text{S}_2$  en forma de gotas durante tres horas. Duran-  
te la adición se mantiene un flujo de  $5,7 \text{ dm}^3/\text{hora}$  de ni-  
trógeno a través de la mezcla y se utiliza un absortor cá-  
ustico para recoger cualquiera  $\text{SH}_2$  o  $\text{ClH}$  desprendido. Des-  
5 pués de completa la adición, la mezcla se calienta durante  
otras dos horas a  $130-135^\circ\text{C}$ . A continuación se añaden a la  
mezcla a  $35^\circ\text{C}$  650 partes de agua, 20 partes de ácido clor-  
hídrico acuoso y 750 partes de tolueno. Se calienta a  $100^\circ\text{C}$   
durante un total de 15 horas mientras se burbujea nitrógeno  
10 a  $28,5 \text{ dm}^3/\text{hora}$ . A continuación se añaden a la mezcla 1325  
partes de aceite diluyente y 100 partes de tierra de infuso-  
rios. La mezcla se filtra a  $100^\circ\text{C}$  a través de un tapón de  
tierra de infusorios para separar el precipitado de sal.  
La destilación completa del filtrado a  $183^\circ\text{C}/25$  torr pro-  
porciona el producto con unión polisulfuro deseado.  
15

Ejemplo 7(b)

Una mezcla de 641 partes del producto con unión poli-  
sulfuro descrito en el Ejemplo 7(a), 16 partes de parafor-  
maldehído y 32 partes de butanol se calienta a  $105-135^\circ\text{C}$   
20 durante un total de 13 horas mientras se burbujea nitrógeno  
a  $28,5 \text{ dm}^3/\text{hora}$ . A continuación se elimina de la mezcla el  
butanol y el agua a  $134^\circ\text{C}/21$  torr. A continuación se añaden  
a la mezcla 71 partes de anhídrido maléico y se calienta a  
 $205^\circ\text{C}$  durante un periodo de 2,5 horas. Luego se mantiene a  
25  $205-210^\circ\text{C}$  durante 5,5 horas y se destila totalmente a  $210^\circ\text{C}/$   
 $19$  torr. Después de la adición de 250 partes de aceite di-  
luyente se filtra la mezcla a  $130^\circ\text{C}$  a través de un filtro  
complementado para obtener una disolución aceitosa del pro-  
ducto de condensación deseado.

30 Como se indicó anteriormente, los productos de conden-

1 sación de esta invención son útiles como aditivos para la  
preparación de composiciones lubricantes en las que funcio-  
nan principalmente como detergentes y dispersantes particu-  
larmente cuando el aceite se somete a entornos a alta tem-  
5 peratura o a tensiones cíclicas tales como las que se pre-  
sentan en arranque y parada en la conducción de automoviles.  
Muchas de tales composiciones son particularmente útiles  
para la dispersión de fangos de motores y para disminuir la  
posibilidad de ahogarse los motores. Los productos de esta  
10 invención se pueden emplear en varias composiciones lubri-  
cantes con base de diversos aceites de viscosidad lubrican-  
te, incluyendo aceites lubricantes naturales y sintéticos  
y mezclas de éstos. Estas composiciones lubricantes incluyen  
aceites lubricantes de cárter para motores de combustión  
15 interna de encendido por compresión y por chispa incluyendo  
motores de automóviles y camiones, motores de dos tiempos,  
motores rotativos, motores de pistón de aviación, motores  
diesel, marinos y de ferrocarril, y similares. Además, tam-  
bien se pueden beneficiar de la incorporación de los produc-  
20 tos de la presente invención fluidos de transmisión automa-  
tica, lubricantes de eje de transmisión, lubricantes de en-  
granajes, lubricantes para trabajar los metales, fluidos hi-  
draúlicos, y otras composiciones de aceites y grasas lubri-  
cantes

25 Aceites naturales útiles en la obtención de estas com-  
posiciones son aceites animales y aceites vegetales (por ejem-  
plo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo) así como  
aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales  
refinados por disolvente o refinados por ácido de los tipos  
30 parafínico, nafténico o mixto parafínico nafténico. Aceites

1 de viscosidad lubricante derivados del carbón de piedra o  
pizarra también son útiles aceites base. Aceites lubricantes  
sintéticos son aceites de hidrocarburos y aceites de hidro-  
carburos halogenados tales como olefinas polimerizadas o in-  
5 terpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos,  
copolímeros propileno-isobutilenos, polibutilenos clorados  
etc.); alquilbencenos (por ejemplo, dodecil bencenos, tetra-  
decilbencenos, dionilbencenos, di-(2-etilhexil)-bencenos,  
etc.); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, etc.)  
10 y similares.

Los polímeros e interpolímeros de óxidos de alquileo  
y los derivados de éstos en los que los grupos hidroxílicos  
terminales se han modificado por esterificación, éterifica-  
ción, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes  
15 sintéticos conocidos. Ejemplos de éstos son los aceites pre-  
parados por polimerización del óxido de etileno u óxido de  
propileno, los éteres alquílicos y arílicos de estos políme-  
ros polioalquilénicos (por ejemplo, éter metil-polioxipro-  
pilen glicol que tiene un peso molecular medio de 1000, éter  
20 difenílico de polietilen glicol que tiene un peso molecular  
medio de 500-1000, éter dietílico de poli-propilen glicol  
que tiene un peso molecular medio de 1.000 a 1.5000, etc.)  
o, ésteres mono- y policarboxílicos de éstos, por ejemplo,  
los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos mix-  
25 tos  $C_3-C_8$ , o el diéster de tetraetilen glicol del ácido  
 $C_{13}O_x$ .

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos  
comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos ( por ejemplo  
ácido ftálico, ácido succínico, ácido maleico, ácido azelaico,  
30 ácido subérico, ácido sebacico, ácido fumárico, ácido

1      adípico, el dímero del ácido linoleico, etc.) con varios  
alcoholes, por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico,  
alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilénglicol,  
etc. Ejemplos específicos de estos ésteres son adipato de  
5      dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo), fumarato de di-n-  
hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azela-  
to de diisodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didécilo,  
sebacato de dicicosilo, el diéster 2-etilhexílico del dímero  
del ácido linoleico, el éster complejo formado por reacción  
10     de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilengli-  
col y dos moles de ácido 2-etilhexenoico y similares.

Esteres útiles como aceites sintéticos también son los  
obtenidos a partir de ácidos monocarboxílicos  $C_5-C_{12}$  y po-  
lioles y éteres de polioles tales como trimetilpropano, pen-  
taeritritol, dipentaeritritol, etc.

15     Aceites a base de siliconas tales como los aceites de  
polialquil-, poliaril-, polialcoxi-, o poliariloxi-siloxanos  
y aceites de silicatos componen otra clase útil de lubrican-  
tes sintéticos (por ejemplo silicato de tetraetilo, silicato  
de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), sili-  
cato de tetra-(4-metil-2-tetraetilo), silicato de tetra-(p-  
t-butilfenilo), hexil-(4-metil-2-pentoxi)-disiloxano, poli-  
metil)-siloxanos, poli-(metilfenil)-siloxanos, etc. Otros a-  
ceites lubricantes sintéticos son ésteres líquidos de ácidos  
25     que contienen fósforo (por ejemplo fosfato de tricresilo,  
fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decano fosfó-  
nico, etc.), tetrahidrofuranos polímeros, y similares.

Los aceites lubricantes preferidos que sirven como pro-  
ducto base de las composiciones lubricantes de esta inven-  
30     ción tienen viscosidades que oscilan desde unos 100 centis-

1     tokes a  $-18^{\circ}\text{C}$  a unos 2.000 centiestokes a  $99^{\circ}\text{C}$ .

      En general, las composiciones lubricantes de la presente invención contienen una cantidad de los productos de condensación o productos postratados de esta invención suficiente para proporcionar a la composición propiedades anti-  
5     tiherrumbre, de dispersión de lodos y de detergencia en motores. Normalmente esta cantidad está entre un 0,05 a aproximadamente 20, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 10 % del peso total de la composición lubricante. En aceites  
10    lubricantes que trabajan en condiciones extremadamente adversas tales como aceites lubricantes para motores diesel marinos, los productos de reacción de esta invención pueden encontrarse en cantidades de hasta 30 % en peso.

      Las composiciones lubricantes de la presente invención pueden contener, además de los productos de esta invención, otros aditivos que se utilizan normalmente en lubricantes. Tales aditivos son, por ejemplo, detergentes auxiliares del tipo formador de cenizas y del tipo sin cenizas, agentes mejoradores del índice de viscosidad, depresores del punto de  
15    goteo, agentes antiespuma, agentes para presiones extremas, agentes inhibidores de la formación de herrumbre, agentes inhibidores de la oxidación y de la corrosión.  
20

      Las composiciones de combustibles líquidos normales de esta invención derivan generalmente de fuentes petrolíferas, por ejemplo, combustibles destilados del petróleo normalmente líquidos, si bien pueden contener los producidos sintéticamente por el procedimiento de Fischer-Tropsch y relacionados, los obtenidos tratando material residual orgánico o carbón de piedra, lignito o roca pizarrosa. Tales composiciones de combustibles tienen intervalos de ebullición, vis-  
25  
30

1 cosidades, puntos de niebla y de goteo, etc. que varían de  
acuerdo con su último uso como es bien conocido por los ex-  
20 pertos en la materia. Entre tales combustibles están los co-  
munmente conocidos como gasolina de motor y aviación, com-  
5 bustibles diesel, combustible de motor jet, queroseno, com-  
bustibles destilados, aceites de calefacción, combustibles  
residuales, combustibles carbonosos, etc. Las propiedades  
de tales combustibles son bien conocidas por los expertos  
como se ilustra, por ejemplo, por las Especificaciones ASTM  
10 D#396-73 (Aceites Combustibles) y D#439-73 (Gasolinas) co-  
rrespondientes a American Society for Testing Materials,  
1916 Race Street, Philadelphia, Pa. 19103.

Las composiciones de combustibles de la presente in-  
vención, pueden contener aproximadamente de 0,001 a 5% (so-  
15 bre la base de la composición final en peso), preferiblemen-  
te entre unos 0,001% y 1%, de los productos de condensación  
y postratados anteriormente descritos. La presencia de estos  
productos puede comunicar muchas características deseables  
a la composición del combustible dependiendo de la composi-  
20 ción particular y de la mezcla de combustible elegidas. Así  
en gasolinas puede mejorar la capacidad absoluta de la com-  
posición a retardar la corrosión de las partes del metal  
que pueden entrar en contacto o mejorar la capacidad del  
combustible de limpiar los carburadores y reducir el escarcha-  
do de los carburadores. Por otra parte estos productos se  
25 pueden utilizar en composiciones de fueloil y otras composi-  
ciones de combustibles destilados del petróleo normalmente  
líquidos para comunicar al combustible propiedades contra  
obstrucción de filtros y desensulfurantes.

30 Las composiciones de combustibles de esta invención

1 pueden contener, además de los productos de esta invención,  
otros aditivos que son bien conocidos por los expertos en  
la materia. Estos pueden contener agentes antidetonantes  
tales como compuestos de plomo tetraalquilo, eliminadores  
5 de plomo tales como haloselenos, evitadores o modificadores  
de depósitos tales como fosfatos de triarilo, colorantes  
mejoradores de cetano, antioxidantes tales como 2,6-di-t-  
butil-4-metilfenol, inhibidores de formación de herrumbre,  
tales como ácidos y anhídridos alquil succínicos, agentes  
10 bacterioestáticos, inhibidores de gomas, desactivadores de  
metales, lubricantes de cilindros superiores y similares.

En una incorporación preferida de la presente inven-  
ción, los productos de condensación y postratados antes  
descritos se combinan con otros dispersantes sin cenizas  
15 para utilizar en combustibles y lubricantes. Tales disper-  
santes sin cenizas son preferiblemente ésteres de un mono-  
o poliol y un agente acilante ácido mono- o policarboxílico  
de elevado peso molecular que contiene por lo menos 30 á-  
tomos de carbono en el radical acilo. Tales ésteres son  
20 bien conocidos por los expertos en la materia. Ver, por e-  
jemplo, la Patente Francesa 1.396.645; la Patente Británi-  
ca 981.850 y la 1.055.337; y las Patentes Norteamericanas  
3.255.108; 3.311.558; 3.331.776; 3.346.354; 3.579.450;  
3.542.680; 3.381.022; 3.639.242; 3.697.428; 3.708.522; y  
25 la Especificación de la Patente Británica 1.306.529. Estas  
patentes se incorporan expresamente aquí como referencia  
por su revelación de ésteres adecuados y métodos para su  
preparación.

30 En general, la proporción en peso de los productos de  
condensación o postratados de la invención a los dispersan-

1 tes sin cenizas antes citados es de aproximadamente 0,1 a 10  
preferiblemente aproximadamente 1,0 a 10 partes del pro-  
ducto de reacción a una parte de dispersante sin cenizas.  
Las proporciones en peso preferidas están entre 0,5 a 2,0  
5 partes de producto de reacción a 1 parte de dispersante. To-  
davía en otra incorporación de esta invención los aditivos  
inventados se combinan con productos de condensación de Mannich  
obtenidos a partir de derivados de fenoles, aldehidos,  
poliaminas, y derivados de piridinas. Tales productos de  
10 condensación se describen en las Patentes Norteamericanas  
3.649.659; 3.558.743; 3.539.633; 3.704.308; y 3.725.277,  
que se incorporan aquí como referencia por su revelación  
de la preparación de los productos de condensación de Mannich  
y su utilización en combustibles y lubricantes. Cuando los  
15 aditivos de esta invención se combinan con los productos de  
condensación de Mannich, se utiliza una proporción en peso  
de aproximadamente 10 a 0,1 partes del producto de reacción  
de esta invención por una parte del producto de condensación  
de Mannich.

20 Los productos de condensación y postratados de esta  
invención se pueden añadir directamente al combustible o lu-  
bricante que se trata o se pueden diluir con un disolvente/  
diluyente inerte tal como los distintos aceites y combusti-  
bles normalmente líquidos descritos en detalle anteriormente  
25 para obtener un concentrado de aditivos. Estos concentrados  
generalmente contienen aproximadamente 20 a 90 por cien de  
producto y pueden contener además cualquiera de los aditivos  
de técnicas precedentes antes descritos, particularmente los  
dispersantes sin cenizas anteriormente descritos en las pro-  
30 porciones ya citadas.

1 Ejemplos de composiciones y concentrados de lubricantes  
y combustibles de esta invención son los siguientes:

Ejemplo 8

5 Una gasolina que tiene una presión de vapor Reid de  
0,59 atmósferas y que contiene 0,7 gramos de plomo por li-  
tro y 120 partes por millón de gasolina del producto de reac-  
ción descrito en el Ejemplo 2.

Ejemplo 9

10 Un fueloil diesel que contiene 250 partes del produc-  
to de reacción descrito en el Ejemplo 4 por millón de partes  
de combustible

Ejemplo 10

15 Un aceite mineral SAE 10 neutro refinado por disolven-  
tes que contiene 0,5 % del producto de reacción descrito en  
el Ejemplo 2.

Ejemplo 11

20 Un lubricante sintético que contiene predominantemen-  
te ésteres de alcoholes normales C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> de una mezcla 50/50  
molar de ácidos adípico y glutárico que contienen 0,5 % del  
producto de reacción descrito en el Ejemplo 4.

Ejemplo 12

25 Un concentrado para utilizar en gasolinas de mezcla  
que consta del 50 % del aceite mineral del Ejemplo 10 y 50%  
del producto descrito en el Ejemplo 4

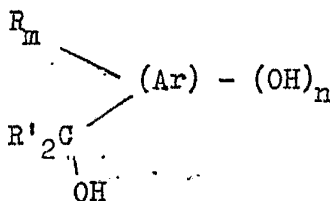
30 Las composiciones de lubricantes y de combustibles li-  
quidos de esta invención y los productos de condensación y  
productos postratados de esta invención y los procedimientos  
para obtener estos productos han sido específicamente ejem-  
plificados anteriormente para ayudar a los entendidos en la  
materia a comprender y practicar la invención. Muchos cambios

1 y desviaciones evidentes de la revelación específica serán  
patentes a los expertos en la materia basados en los prin-  
cipios y enseñanzas de ésta y de la técnica precedente. Ta-  
les cambios y desviaciones se considera que están dentro  
5 del alcance de la presente invención a menos que claramente  
se excluyan por las reivindicaciones del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

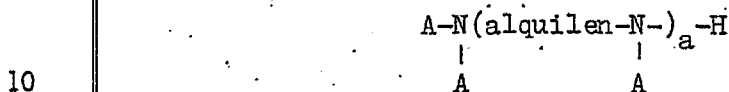
REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para la preparación de nuevos  
aditivos para combustibles y lubricantes que consiste en ha-  
cer reaccionar durante 0,5 a 96 horas aproximadamente, a una  
temperatura comprendida entre unos 50°C y la temperatura de  
descomposición de la sustancia reaccionante o producto pre-  
15 sente que tenga el punto de descomposición más bajo, (A) por  
lo menos un compuesto  $\alpha$ -hidroxialquilhidroxiaromático de fór-  
mula general:



25 donde Ar es un núcleo aromático de 6 a unos 30 átomos de car-  
bono, R es un grupo hidrocarbilo no fusionado de unos 4 a  
unos 700 átomos de carbono, cada grupo R' es independiente-  
mente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 36 áto-  
mos de carbono o un grupo haloalquilo de 1 a unos 36 átomos  
de carbono, n es 1 a 3, m es 1 a 5, con las condiciones de  
que (i) el número total de átomos de carbono en ambos grupos  
R' no pasa de 36, (ii) el número total de átomos de carbono  
30 en los grupos R es 7 como mínimo y (iii) cuando m es mayor

1 de 1, uno de los grupos R también puede ser un grupo  $R' \begin{matrix} C- \\ | \\ OH, \end{matrix}$   
con (B) p o r lo menos un nitrilo, un ácido carboxílico o  
un derivado de ácido carboxílico olefínicos; hacer reaccio-  
5 nar el producto de condensación obtenido con un epóxido de  
un alcohol monohídrico o polihídrico de alrededor de 1 a 30  
átomos de carbono, una monoamina  $C_{1-30}$  o una poliamina de  
fórmula:



donde cada A es independientemente un átomo de hidrógeno,  
un grupo hidrocarbilo de hasta 30 átomos de carbono o un  
grupo hidroxihidrocarbilo de hasta unos 10 átomos de carbono  
conteniendo uno o dos grupos hidroxí, "alquilen" es un gru-  
15 po alquilenodivalente de alrededor de 1 a 10 átomos de car-  
bono y  $\underline{a}$  es un promedio de números enteros entre 1 y 10.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de el sustituyente hidrocarbilo R es un grupo alifático sus-  
tancialmente saturado que contiene entre 25 y 700 átomos de  
20 carbono aproximadamente y m es 1 o 2.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-  
de el sustituyente hidrocarbilo R es un homopolímero o inter-  
polímero de adición de etileno, propileno, butileno o isobu-  
tileno, con un  $\bar{M}_n$  comprendido aproximadamente entre 300 y  
25 10.000.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de ambos grupos R' son átomos de hidrógeno.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, don-  
de el compuesto hidroxialquilhidroxiaromático es el produc-  
30 to de reacción de un compuesto hidroxiaromático de fórmula

1  $R_m-(Ar)-OH_n$  con formaldehído en presencia de un compuesto bá-  
sico.

5 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de Ar es un fenol, naftol o un radical fenol puenteado que  
contiene una unidad puente seleccionada entre el grupo for-  
mado por enlaces carbono-carbono covalentes; un átomo de oxi-  
geno, un átomo de azufre, un grupo polisulfuro, sulfinilo,  
sulfonilo, amino, metileno y metileno sustituido y grupos  
oximetileno.

10 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de el nitrilo, ácido o derivado de ácido olefínicos están se-  
leccionados entre el grupo formado por nitrilos  $C_{2-40}$ , áci-  
dos carboxílicos  $C_{2-40}$  y anhídridos, ésteres, amidas, sales  
de amonio y sales metálicas de ácidos carboxílicos  $C_{2-40}$ .

15 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de (A) es un hidroximetil-poli-isobutilen-fenol o hidroxime-  
til-poli-isobutilen-fenol puenteado con una unidad puente  
de azufre o polisulfuro, conteniendo el sustituyente poli-  
isobutileno R en cada caso alrededor de 25 a 700 átomos de  
20 carbono.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, don-  
de (A) se hace reaccionar con anhídrido maleico.

25 10. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ADITIVOS PA  
PA COMBUSTIBLES Y LUBRICANTES.

30

1

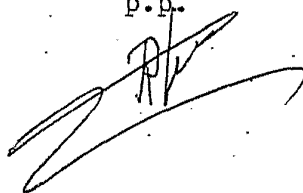
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarente y seis páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 4 de Abril de 1975

BERNARDO UNGRIA

P. P.



10

15

20

25

30