



PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO	451559	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	15-9-1976	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
613,664	15-9-1975	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10M	

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ADITIVOS FENOLICOS PARA COMBUSTIBLES Y LUBRICANTES.

(71) SOLICITANTE (S)
THE LUBRIZOL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
29400 Lakeland Blvd. P.O.Box 17100, Cleveland, Ohio 44117, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)
John Francis Pindar; Jerome Martin Cohen y Charles Peterson Bryant, todos ellos <u>estadounidenses</u> , los cuales han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR  
QUALITY



1 nen grupos metilol o metilol sustituido son conocidos en la  
técnica. Véase, por ejemplo, las patentes estadounidenses  
3.306.938, 2.912.395 y 3.127.251 así como la memoria de la  
patente británica 634.960.

5 Se ha descrito la reacción de alquifenoles conte-  
niendo sustituyentes alquilo de peso molecular comprendido  
entre 400 y 5000 con formaldehido para dar compuestos bi(metilol-hidroxi-alquilbencílicos) que comunican propiedades de  
detergencia/dispersancia a los aceites que los contienen;  
10 véase, por ejemplo, la patente estadounidense 3.735.465. En  
esta patente también se indica que muchos productos resinosos  
de condensación de fenol-formaldehido de alto peso molecular  
y estructura compleja son también conocidos.

15 (3) Antecedentes generales

Durante las últimas décadas, se han puesto a punto va-  
rias composiciones de aditivos que mejoran las característi-  
cas de funcionamiento de los lubricantes y de los combusti-  
bles normalmente líquidos a los que son agregadas. Pero las  
condiciones de operación crecientemente severas así como la  
20 escasez de materias primas, la preocupación por el ambiente  
y el aumento de los costes ha estimulado la búsqueda y el de-  
sarrollo de nuevos aditivos para combustibles y lubricantes.  
Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar  
nuevos aditivos para lubricantes y combustibles. Otro objeto  
25 es proporcionar nuevos lubricantes y combustibles. Todavía  
otro objeto es proporcionar nuevos concentrados de estos adi-  
tivos.

30 También es un objeto de esta invención proporcionar  
nuevos compuestos intermedios para los aditivos de combusti-  
bles y lubricantes.

1           Otros objetos resultarán evidentes a los expertos en la técnica al estudiar esta memoria.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5           Los objetos de esta invención se consiguen proporcionando composiciones que contienen por lo menos un compuesto hidroxiaromático que contiene:

(a) por lo menos un sustituyente hidroxilo unido directamente a un átomo de carbono de un radical aromático, Ar,

10          (b) por lo menos un sustituyente hidrocarbonado de alrededor de 50 átomos de carbono alifáticos como mínimo, unido directamente a un átomo de carbono del radical aromático Ar  
y

15          (c) por lo menos un sustituyente metilol o metilol sustituido con un hidrocarburo inferior unido directamente a un átomo de carbono del radical aromático Ar,

no conteniendo este compuesto ningún ligando alquileo entre átomos de carbono de dos núcleos aromáticos. Los lubricantes a base de aceites de viscosidad lubricante, los combustibles normalmente líquidos y los concentrados aditivos que contienen las composiciones antes descritas también están comprendidos dentro de esta invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25           El radical aromático Ar puede ser un núcleo de un solo anillo tal como un anillo de benceno, un anillo de piridina, un anillo de tiofeno etc. o un radical aromático de varios núcleos. Estos radicales de varios núcleos pueden ser del tipo fusionado (v.g. donde dos anillos están fusionados en dos puntos a otro anillo, como por ejemplo en el naftaleno, el antraceno, etc.) o pueden ser del tipo ligado, donde  
30           los anillos aromáticos individuales (del tipo mononuclear o

1 polinuclear fusionado) están ligados a través de puentes di-  
valentes. Estos ligandos pueden estar seleccionados entre el  
grupo formado por enlaces sencillos carbono-carbono, ligan-  
dos éter (tales como  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ), ligandos sulfuro (tales co-  
5 mo  $-\text{S}-$ ), ligandos polisulfuro de 2 a 6 átomos de azufre (ta-  
les como  $-\text{S}_{2-6}-$ ), ligandos sulfinilo (tales como  $-\text{S}(\text{O})-$ ), li-  
gandos sulfonilo (tales como  $-\text{S}(\text{O})_2-$ ), ligandos alquilen-  
(inferior)sulfuro (tales como  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ ), ligandos alquilen-  
(inferior)polisulfuro de 2 a 6 átomos de carbono (tales como  
10  $-\text{CH}_2\text{S}_{2-6}-$ ), ligandos amino (tales como  $-\text{NH}-$ ), ligandos poli-  
amino (tales como  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_{1-10}-$ ) y mezclas de estos puen-  
tes divalentes. Cuando Ar es un radical aromático polinuclear  
ligado, generalmente no hay más de unos 20 núcleos individua-  
les presentes y, por lo tanto, no más de 19 ligandos. Como  
15 se ha dicho antes, los compuestos hidroxiaromáticos de esta  
invención no contienen ningún ligando alquilenno (v.g. metile-  
no,  $-\text{CH}_2-$ ) entre anillos aromáticos. Cuando Ar es polinuclear,  
los sustituyentes hidroxilo, los sustituyentes alifáticos y  
los sustituyentes metilol pueden estar unidos a núcleos dife-  
20 rentes.

Generalmente Ar es un núcleo cíclico o un núcleo de  
un doble anillo fusionado que puede ser representado por la  
fórmula general Ar' donde Ar' es un núcleo de benceno, nafta-  
lino, X-benceno o X-naftaleno, estando seleccionado X entre  
25 el grupo formado por sustituyentes alquilo inferior, sustituyentes  
alcoxi inferior, sustituyentes mercapto inferior, áto-  
mos de fluor, átomos de cloro y sustituyentes nitro. Debe ha-  
ber dos o más sustituyentes X por radical Ar' y estos sustituyentes X  
pueden ser iguales o diferentes. Cuando estos sustituyentes X  
30 están presentes en Ar', no se encuentran en tal

1 proporción que impidan la unión de por lo menos un sustituyente hidrocarburo  $C_{50+}$ , por lo menos un sustituyente hidroxilo y por lo menos un sustituyente metilol o metilol sustituido sobre Ar'. Habitualmente, Ar' no contiene más de dos  
5 sustituyentes X. Típicamente Ar' es un núcleo de benceno o naftaleno que no contiene ningún sustituyente X.

Son ilustrativos de los núcleos Ar' los siguientes: benceno, tolueno, xileno, anisol, fluorbenceno, clorobenceno, nitrobenceno, metoxianisol, etilbenceno, heptilmetilbenceno  
10 y metilmercaptobenceno. Se prefiere un núcleo de benceno debido a la fácil disponibilidad de compuestos que proporcionan este tipo de núcleo.

En el sentido utilizado en esta memoria, el término "inferior" en combinación, por ejemplo, con alquilo y alcoxi,  
15 se refiere a grupos de 7 o menos átomos de carbono tales como grupos alquilo y alcoxi.

Los compuestos hidroxiaromáticos de esta invención contienen por lo menos un sustituyente hidrocarbonado de por lo menos alrededor de 50 átomos de carbono alifáticos que pueden ser convenientemente representados por R. Generalmente R  
20 contiene menos de alrededor de 300 átomos de carbono y habitualmente contiene entre 70 y 200 átomos de carbono aproximadamente. Aunque R es de carácter alifático, puede contener pequeñas cantidades de grupos carbocíclicos (v.g. cicloalquílicos o aromáticos), por ejemplo un grupo por cada 20  
25 átomos de carbono alifáticos no cíclicos, lo que no altera significativamente su carácter alifático. Sin embargo, habitualmente R es puramente alifático y solamente contiene átomos de carbono alifáticos.

30 En el sentido utilizado aquí, el término "sustitu-

1 yente hidrocarbonado" se refiere a un sustituyente con un  
átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula  
y de carácter predominantemente hidrocarbílico dentro del  
contexto de esta invención. Entre estos sustituyentes se en-  
5 cuentran los siguientes:

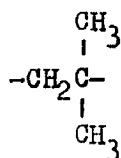
(1) Sustituyentes puramente hidrocarbonados, es de-  
cir alifáticos (v.g. alquilo o alqueniilo), conteniendo sola-  
mente carbono e hidrógeno.

10 (2) Sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es  
decir, los que contienen radicales no hidrocarbonados que,  
en el contexto de esta invención, no alteran el carácter pre-  
dominantemente hidrocarbílico del sustituyente. Los expertos  
en la técnica conocen radicales adecuados (v.g. halógeno  
15 (especialmente cloro y fluor), alcoxilo inferior, alquilmer-  
capto inferior, nítro, sulfoxi, etc.). La cadena hidrocarbo-  
nada principal también puede contener un pequeño número de  
heteroátomos tales como oxígeno o azufre en forma de ligandos  
éter y sulfuro. En general, no hay más de unos tres radicales  
o heteroátomos y habitualmente no más de uno por cada 20 áto-  
20 mos de carbono en el sustituyente hidrocarbonado.

En general, el sustituyente hidrocarbonado R en las  
composiciones de esta invención está exento de insaturación  
acetilénica. Cuando hay presente insaturación acetilénica,  
habitualmente se encuentra en una proporción tal que no hay  
25 más de un ligando etilénico por cada diez enlaces carbono-  
carbono en el sustituyente. Los sustituyentes R son habitual-  
mente de carácter puramente hidrocarbonado y típicamente son  
hidrocarburos saturados.

30 Son ejemplos de los sustituyentes hidrocarbonados R  
los derivados de la homopolimerización o interpolimerización

1 de olefinas como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, iso-  
buteno, pentenos, hexenos y monoolefinas similares hasta C<sub>20</sub>.  
Habitualmente se utilizan 1-monoolefinas C<sub>2-10</sub>. Los sustituyentes derivados de polímeros de etileno, propileno, 1-buteno e isobuteno son los preferidos, especialmente los que contienen por lo menos alrededor de 70 y habitualmente no más de unos 200 átomos de carbono alifáticos. Una clase ilustrativa de estos polímeros preferidos son los formados por polimerización catalizada por ácidos de Lewis de mezclas de olefinas que contienen predominantemente isobuteno (es decir, más del 50 %). Otra clase preferida de polímeros es aquélla que contiene predominantemente unidades periódicas de isobuteno (es decir, más de 50 moles por ciento), a saber: unidades periódicas



15 La producción de polímeros olefínicos y análogos halogenados e hidrohalegenados que sirven como productos intermedios de estos sustituyentes R es muy conocida por los expertos en la técnica; véase, por ejemplo, el artículo titulado "Olefin-Polymers-Higher Polyolefins" en el volumen 14, págs. 309-313 de la obra "Encyclopedia of Chemical Technology" de Kirk-Othmer, citada más adelante. Estos sustituyentes R pueden ser unidos a los núcleos aromáticos Ar por técnicas descritas a continuación.

20 Los compuestos hidroxiaromáticos de esta invención también contienen por lo menos un sustituyente metilol o metilol sustituido con un hidrocarburo inferior directamente unido a un átomo de carbono del núcleo aromático Ar. Los sus-

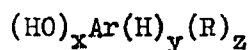
1 tituyentes hidrocarbonados inferiores contienen hasta siete  
átomos de carbono y pueden ser alquilo (v.g. metilo, etilo,  
etc.), alquenilo (propenilo, etc.), arilo (v.g. fenilo, toli-  
lo) y alcarilo (v.g. bencilo). Pueden ser representados por  
5 "hid" y los sustituyentes metilol pueden por lo tanto ser  
representados como  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (metilol),  $-\overset{\text{hid}}{\text{CHOH}}$  y  $-\overset{(\text{hid})_2}{\text{COH}}$ . Habi-  
tualmente el sustituyente es el propio metilol o un alquil-  
metilol o fenil-metilol, v.g.  $-\overset{\text{CH}_3}{\text{CHOH}}$ ,  $-\overset{(\text{CH}_3)_2}{\text{COH}}$  o  $-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CHOH}}$ .

10 Aunque los sustituyentes específicos de los compues-  
tos hidroxiaromáticos de esta invención (es decir, el sustituy-  
ente hidroxilo, el sustituyente hidrocarbonado R y el susti-  
tuyente metilol) pueden ser unidos al núcleo aromático Ar en  
cualquier secuencia de reacciones, generalmente resulta ópti-  
15 mo unirlos en el siguiente orden: OH, R, metilol. Esto puede  
hacerse, por ejemplo, cuando Ar es un núcleo bencénico, al-  
quilando primero un fenol y después haciendo reaccionar el  
producto alquilado con un aldehído o cetona o un equivalente  
funcional de los mismos.

20 La introducción de sustituyentes R sobre los compues-  
tos hidroxiaromáticos se realiza habitualmente mezclando un  
compuesto intermedio tal como un homopolímero o interpolíme-  
ro olefínico o un análogo halogenado del mismo y, por ejemplo,  
25 un fenol a una temperatura de unos 10-200<sup>o</sup>C, en presencia de  
un catalizador adecuado como tricloruro de aluminio, trifluo-  
ruro de boro, cloruro de cinc o similares; véase, por ejemplo,  
la patente estadounidense 3.368.972 que se incorpora aquí por  
referencia a su descripción en este aspecto. También puede  
30 introducirse un sustituyente por otros procedimientos de al-  
quilación conocidos en la técnica; véase, por ejemplo, el

1 artículo titulado "Alkylation of Phenols" en la "Encyclopedia  
of Chemical Technology" de Kirk-Othmer, segunda edición,  
Vol. 1, págs. 894-895, Interscience Publishers, división de  
John Wiley & Sons, New York, 1963.

5 Para ser útil para la producción de los compuestos  
hidroxiaromáticos de esta invención, el compuesto intermedio  
así producido debe ser un intermediario hidroxiaromático con-  
teniendo como mínimo un sustituyente hidrocarbonado de por lo  
menos 50 átomos de carbono alifáticos y, además, por lo menos  
10 un carbono cíclico aromático no sustituido habitualmente lo-  
calizado en una posición  $\alpha$  o  $\gamma$  con respecto a un carbono aro-  
mático conteniendo un grupo hidroxilo. Este carbono cíclico  
aromático no sustituido es necesario para disponer de un cen-  
tro para la subsiguiente unión del sustituyente metilol o  
15 metilol sustituido. Estos productos intermedios pueden ser  
representados por la fórmula



donde  $x$ ,  $y$  y  $z$  son cada uno de ellos por lo menos uno y su  
suma no pasa de las valencias disponibles de Ar.

20 El grupo metilol o metilol sustituido puede ser intro-  
ducido por reacción del intermediario hidroxiaromático con un  
aldehído hidrocarbonado o un equivalente funcional del mismo.  
Los aldehídos adecuados son el formaldehído, benzaldehído,  
acetaldehído, butiraldehído, hidroxibutiraldehído, hexanales,  
25 etc. Los "equivalentes funcionales" son materiales (v.g. so-  
luciones, polímeros, hidratos, etc.) que reaccionan como al-  
dehídos en las condiciones de la reacción y entre ellos se  
encuentran materiales como paraformaldehído, hexametilente-  
tramina, paraldehído, formalina y metilal. Si se desean grupos  
30 metilol disustituídos, el aldehído se sustituye por una ace-

1 tona apropiada, tal como acetona, metiletilcetona, acetofe-  
nona, benzofenona y similares. También pueden utilizarse mez-  
clas de aldehidos y/o cetonas para producir compuestos que  
contienen mezclas de grupos metilol.

5 Generalmente se prefieren el formaldehido y sus equi-  
valentes funcionales ya que dan los grupos metilol preferidos.  
La introducción de los grupos metilol habitualmente tiene lu-  
gar por reacción del intermediario hidroxiaromático con un  
aldehido, una cetona o un equivalente funcional de los mis-  
10 mos, en presencia o ausencia de un reactivo ácido o alcalino.  
Cuando la reacción tiene lugar en ausencia de este tipo de  
reactivo, habitualmente una parte de la mezcla se vuelve áci-  
da o alcalina por degradación in situ del aldehido o de la  
cetona; un exceso de intermediario hidroxiaromático puede  
15 también cumplir esta función.

Sin embargo, en general, la reacción del aldehido,  
de la cetona o de sus equivalentes funcionales tiene lugar  
en presencia de un reactivo alcalino tal como un óxido, hi-  
dróxido o alcoxi inferior de metal alcalino o alcalino-térreo,  
20 a una temperatura de hasta unos 160°C. Otros reactivos alcal-  
linos que pueden utilizarse son el carbonato sódico, bicarbo-  
nato sódico, acetato sódico, propionato sódico, piridina y  
aminas hidrocarbonadas tales como metilamina y anilina; na-  
turalmente, pueden utilizarse mezclas de dos o más bases.  
25 Preferiblemente la reacción tiene lugar en un intervalo de  
temperatura comprendido entre 30 y 125°C aproximadamente y  
más habitualmente se realiza entre 70 y 100°C.

Las proporciones relativas de compuestos intermedios  
hidroxiaromáticos y aldehido, cetona o equivalente funcional  
30 de los mismos no son críticas. En general resulta satisfacto-

1 rio el uso de 0,1-5 equivalentes de aldehído y alrededor de  
0,05-10,0 equivalentes de reactivo alcalino por equivalente  
de compuesto hidroxiaromático. En el sentido utilizado aquí,  
5 el término "equivalente" cuando se aplica a un compuesto hi-  
droxiaromático indica el peso de este compuesto igual al pe-  
so molecular del mismo dividido por el número de carbonos  
aromáticos no sustituidos que contienen átomos de hidrógeno.  
Cuando se aplica al aldehído, a la cetona o a un equivalente  
funcional de los mismos, un "equivalente" es el peso requeri-  
10 do para producir un mol de aldehído monomérico. Un equivalen-  
te de reactivo alcalino es el peso de reactivo que, cuando  
se disuelve en 1 litro de disolvente (v.g. agua) da una so-  
lución 1 N. Un equivalente de reactivo alcalino, por lo tan-  
to, neutralizará, es decir, llevará a pH 7 una solución 1 N  
15 de, por ejemplo, ácido clorhídrico o sulfúrico.

Generalmente es conveniente efectuar la reacción del  
intermediario hidroxiaromático en presencia de un diluyente  
líquido orgánico esencialmente inerte, que puede ser volátil  
o no volátil. Este diluyente puede disolver a la totalidad  
20 de las sustancias reaccionantes o puede no disolverla pero,  
en cualquier caso, no afecta sustancialmente al curso de la  
reacción bajo las condiciones prevalentes aunque, en ciertos  
casos, puede aumentar la velocidad de la reacción aumentando  
el contacto de los reactivos. Los diluyentes adecuados son  
25 los hidrocarburos como nafta, esencias textiles, benceno,  
tolueno y xileno; aceites minerales (que se encuentran en-  
tre los preferidos); aceites sintéticos (serán descritos más  
adelante); alcoholes como isopropanol, butanol, isobutanol,  
alcohol amílico, etilhexanoles y similares; éteres como éter  
30 monoetílico o dietílico de trietilenglicol o de dietilengli-

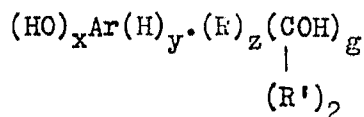
1 col y similares, así como mezclas de dos o más de éstos.

5 La reacción de los compuestos intermedios hidroxiaromáticos con aldehído o cetona generalmente tiene lugar en 0,5 a 8 horas, dependiendo de factores tales como la temperatura de reacción, la cantidad y la naturaleza del catalizador alcalino utilizado, etc. El control de estos factores está al alcance del experto en la técnica y el efecto de estos factores es evidente. Después de que la reacción se ha completado hasta el grado deseado, puede ser sustancialmente interrumpida por neutralización de la mezcla de reacción cuando hay presente un reactivo alcalino. Esta neutralización puede ser efectuada con cualquier material ácido adecuado, típicamente un ácido mineral o un ácido o anhídrido orgánico; también puede utilizarse un gas ácido como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y similares. Generalmente la neutralización se realiza con un ácido carboxílico, especialmente un ácido carboxílico alcanoico inferior como ácido fórmico, acético o propiónico; naturalmente, puede realizarse la neutralización mediante mezclas de dos o más ácidos. La neutralización se lleva a cabo a una temperatura de unos 30 a 150°C. Se utiliza una cantidad de agente neutralizante suficiente para neutralizar sustancialmente la mezcla de reacción. Una neutralización sustancial significa que la mezcla de reacción se lleva a un pH comprendido entre 4,5 y 8,0. Habitualmente la mezcla de reacción se lleva a un pH mínimo de 6 aproximadamente o a un pH máximo de 7,5 aproximadamente.

20  
25  
30 El producto de reacción, es decir, las composiciones hidroxiaromáticas de esta invención, pueden ser recuperadas de la mezcla de reacción por técnicas como filtración (por

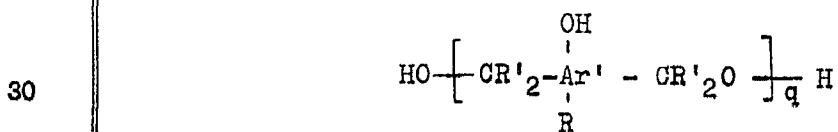
1 ejemplo para separar el producto de la neutralización del reactivo alcalino) seguidas de destilación, evaporación, etc. Estas técnicas son muy conocidas por los expertos en este campo.

5 Estas composiciones contienen por lo menos un compuesto que puede ser representado por la fórmula general:

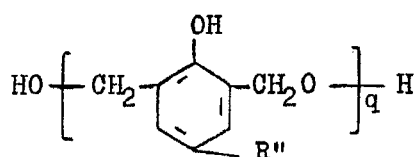


10 donde x, z y g son cada uno de ellos por lo menos uno; y' es 0 o por lo menos 1, la suma de x, y', z y g no pasa de las valencias disponibles de Ar; cada R' es hidrógeno o un sustituyente "hid" como se ha descrito antes y R es el descrito anteriormente. Sin embargo, frecuentemente no es necesario aislar el compuesto hidroxiaromático formado del disolvente de reacción, especialmente si ha de ser mezclado con un combustible o lubricante o ha de ser utilizado como intermediario para nuevas reacciones. En este último caso, los reactivos para la nueva reacción (tales como los descritos más adelante) pueden ser agregados directamente a la mezcla producida; alternativamente, la mezcla de reacción puede ser filtrada para separar cualquier sólido presente y el filtrado así obtenido puede ser utilizado en nuevas reacciones.

15  
20  
25 Cuando la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo más alto, es decir, por encima de unos 100°C, pueden formarse cantidades sustanciales de productos etéreos de condensación. Se cree que estos condensados responden a la fórmula general:



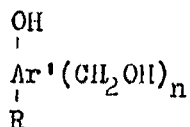
1 donde q es un número comprendido entre 2 y 10 aproximadamen-  
te. Por lo tanto, estos condensados contienen ligandos alqui-  
len-éter, es decir, ligandos  $-CR_2O-$ . Así, por ejemplo, en el  
5 caso de la reacción de un alquilfenol con formaldehído, se  
forman condensados etéreos de fórmula general:



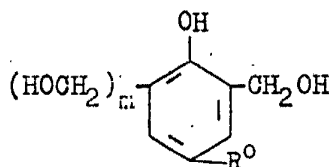
10 donde q es un número de 2 a 10 aproximadamente y R'' es un  
grupo alquilo de 50 átomos de carbono como mínimo. Es posi-  
ble que pequeñas cantidades de estos condensados etéreos  
acompañen a los compuestos hidroxiaromáticos predominantemen-  
te no condensados producidos a temperaturas más bajas.

15 Si se utiliza un ácido fuerte, por ejemplo un ácido  
mineral, para la neutralización, es importante controlar la  
cantidad del mismo presente para que la mezcla de reacción  
no llegue a un pH menor que el indicado antes. Por ejemplo,  
a valores más bajos del pH, se produce una sobrecondensa-  
20 ción para formar fenoles con puentes de metileno. Estos fe-  
noles con puentes de metileno no se encuentran dentro de los  
límites de esta invención. Sin embargo, el uso de ácidos car-  
boxílicos evita este problema ya que tienen una acidez sufi-  
cientemente baja para no provocar la sobrecondensación y no  
es necesario regular tan estrechamente la cantidad de ácido  
25 carboxílico utilizado.

Los compuestos hidroxiaromáticos típicos de esta in-  
vención a base de fenol con naftol/formaldehído responden a  
la fórmula general:



1 donde Ar' es un núcleo de benceno, naftaleno, X-benceno o  
X-naftaleno, n es 1 ó 2 y R es un sustituyente hidrocarbóna-  
do que contiene como mínimo alrededor de 50 átomos de car-  
bono alifáticos y X está seleccionado entre el grupo formado  
5 por grupos alquilo inferiores, grupos alcoxi inferiores,  
grupos mercapto inferiores, átomos de fluor, átomos de clo-  
ro y grupos nitro. Una clase especialmente preferida de com-  
puestos hidroxiaromáticos son los preparados a partir de  
fenoles y responden a la fórmula general:



15 donde R<sup>o</sup> es un sustituyente alquilo de unos 50 a unos 300  
átomos de carbono, obtenido en la polimerización o interpo-  
limerización de por lo menos una monoolefina de 2 a 10 áto-  
mos de carbono y n es 1 ó 0.

20 Los siguientes son ejemplos ilustrativos específicos  
de los compuestos hidroxiaromáticos de esta invención e in-  
cluyen la mejor forma actualmente conocida. Todas las partes  
y porcentajes de los ejemplos en cualquier otra parte de es-  
ta memoria se dan en peso salvo indicación expresa en con-  
trario. Todas las temperaturas se dan en grados centígrados  
(°C) salvo indicación expresa en contrario. Los pesos mole-  
25 culares son determinados por osmometría en fase de vapor  
(OFV) o cromatografía de permeación de gel (CPG). La esen-  
cia textil utilizada en estos ejemplos es una nafta de pe-  
tróleo alifática con un intervalo de ebullición de unos 63-  
79° a 760 torr.

30

1

EJEMPLO 1A

5

10

Se añaden 4885 partes de poli(cloruro de isobutenilo) con una viscosidad a 99° de 1306 SUS y conteniendo 4,7 % de cloro a una mezcla de 1700 partes de fenol, 118 partes de una arcilla tratada con ácido sulfúrico y 141 partes de cloruro de cinc a 110-155°, durante un periodo de 4 horas. Después la mezcla se mantiene a 155-185° durante 3 horas antes de ser filtrada a través de tierra de diatomeas. El filtrado se destila a vacío a 165°/0,5 torr. De nuevo se filtra el residuo a través de tierra de diatomeas. El filtrado es un fenol sustituido con un contenido en OH de 1,88 %.

EJEMPLO 1B

15

20

25

Se añaden 42 partes de una solución acuosa al 20 % de hidróxido sódico a una mezcla de 453 partes del fenol sustituido descrito en el Ejemplo 1A y 450 partes de isopropanol a 30°, durante 0,5 horas. Se añaden 60 partes de esencia textil y 112 partes de una solución al 37,7 % de formalina a 20°, a lo largo de un periodo de 0,8 horas, y la mezcla de reacción se mantiene a 4-25° durante 92 horas. Se añaden 50 partes más de esencia textil, 50 partes de isopropanol y 58 partes de una solución acuosa de ácido acético al 50 %. El pH de la mezcla es 5,5 (determinado por el procedimiento ASTM D-974). La mezcla se seca sobre 20 partes de sulfato magnésico y después se filtra a través de tierra de diatomeas. El filtrado se destila a vacío a 25°/10 torr. El residuo es el producto metilolado deseado con un contenido en OH de 3,29 %.

EJEMPLO 2A

30

Se añaden lentamente 76 partes de cloruro de aluminio a una mezcla de 4220 partes de poli(cloruro de isobute-

1 nilo) con un peso molecular promedio en número,  $\bar{M}_n$ , de 1000  
(OFV) y conteniendo 4,2 % de cloro, 1516 partes de fenol y  
2500 partes de tolueno a 60°. La mezcla de reacción se man-  
5 tiene a 95° mientras se purga con nitrógeno gaseoso por de-  
bajo de la superficie durante hora y media. Se agregan 50 par-  
tes de una solución acuosa al 37,5 % de ácido clorhídrico a  
la temperatura ambiente y la mezcla se conserva durante hora  
y media. La mezcla se lava cinco veces con un total de 2500  
partes de agua y después se destila a vacío a 215°/1 torr.  
10 Se filtra el residuo a 150° a través de tierra de diatomeas  
para aumentar su transparencia. El filtrado es un fenol sus-  
tituido con un contenido en OH de 1,39 %, un contenido en  
Cl de 0,46 % y un  $\bar{M}_n$  de 898 (OFV).

EJEMPLO 2B

15 Se añaden 38 partes de paraformaldehído a una mezcla  
de 1399 partes del fenol sustituido descrito en el Ejem-  
plo 2A, 200 partes de tolueno, 50 partes de agua y 2 partes  
de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 37,5 % a 50°  
y se mantiene durante 1 hora. Después la mezcla se destila  
20 a vacío a 150°/15 torr y el residuo se filtra a través de  
tierra de diatomeas. El filtrado es el producto deseado con  
un contenido en OH de 1,60 %, un  $\bar{M}_n$  de 1688 (GPG) y un peso  
molecular promedio en peso,  $\bar{M}_w$ , de 2934 (GPG).

EJEMPLO 3A

25 Se introducen 3,8 partes de trifluoruro de boro ga-  
seoso a través de un rociador situado bajo la superficie en  
168 partes de fenol a 49-53°, durante un periodo de 0,42 ho-  
ras. Se añaden 519 partes de una solución que contiene 678  
partes de poli-isobuteno con un  $\bar{M}_n$  de 1600 (OFV) y 133 par-  
30 tes de benceno a 54-57°, durante un periodo de 1,7 horas y

1 se mantiene a 57° durante 2,3 horas. A la mezcla de reac-  
ción a 56-58° se añaden durante un periodo de 1 hora, 6,5  
partes de una solución acuosa de amoniaco al 26 % y después  
la mezcla se mantiene a 69° durante 0,67 horas. Se filtra la  
5 mezcla a través de tierra de diatomeas y el filtrado se des-  
tila a vacío a 228°/15 torr. El residuo es un fenol susti-  
tuído con un contenido en OH de 0,91 % y un  $\bar{M}_n$  de 1439 (OFV).

EJEMPLO 3B

10 Se añaden 352 partes de una solución acuosa al 25 %  
de hidróxido sódico a una mezcla de 3740 partes de un fenol  
sustituído preparado como se ha descrito en el Ejemplo 3A,  
1250 partes de esencia textil y 2000 partes de isopropanol a  
34°C. Se añade formaldehído (480 partes de una solución de  
formalina al 37,7 %) a lo largo de un periodo de 0,75 horas  
15 a 34°. La mezcla de reacción se mantiene a 30-34° durante  
114 horas. Se añaden 150 partes de un ácido acético glacial  
comercial y 3663 partes de aceite diluyente a 30°. Después  
la mezcla se destila a vacío a 50°/30 torr. El residuo se  
filtra a través de tierra de diatomeas y el filtrado es una  
20 solución al 49 % en aceite del producto deseado con un con-  
tenido en OH de 1,33 %.

EJEMPLO 4

25 Se añaden 842 partes de una solución acuosa al 25 %  
de hidróxido sódico a una mezcla de 5200 partes de un fenol  
sustituído, preparado como se ha descrito en el Ejemplo 3A  
a excepción de que el poli-isobuteno empleado tiene un  $\bar{M}_n$  de  
940 (OFV), 1200 partes de tolueno y 1200 partes de isopropa-  
nol a 35°. Se añade formaldehído a la mezcla (600 partes de  
una solución de formalina al 37,7 %) a 35°, durante un pe-  
30 riodo de 0'33 horas y la mezcla se mantiene a 35-30° durante

1 un periodo de 15 horas. Se añade más formaldehído (400 partes  
2 de una solución de formalina al 37,7 %) y la mezcla de  
3 reacción se mantiene a 30° durante un periodo de 20 horas.  
4 Se añaden 416 partes de una solución acuosa de ácido clor-  
5 hídrico al 37,5 % comercial. El pH de la mezcla es 6. Se añaden  
6 2000 partes de benceno y 1500 partes de tolueno adicional  
7 y la mezcla se destila azeotrópicamente a 95° a vacío  
8 parcial. Se añaden 2000 partes de aceite diluyente y después  
9 la mezcla se destila a vacío a 95°/30 torr. El residuo se fil-  
10 tra a través de tierra de diatomeas y el filtrado es una so-  
11 lución oleosa al 30 % del producto deseado con un contenido  
12 en OH del 1,69 %.

#### EJEMPLO 5

13 Se añaden 200 partes de benceno a 1110 partes de la  
14 mezcla destilada azeotrópicamente a 95° bajo un vacío parcial  
15 descrita en el Ejemplo 4 y la temperatura de reacción se ele-  
16 va a 160° y se mantiene en ese valor durante 3 horas. Después  
17 se filtra la mezcla a través de tierra de diatomeas a 150° y  
18 el filtrado se destila a vacío a 150°/10 torr. El residuo es  
19 el producto deseado con un contenido en OH de 1,73 % y un  
20  $\bar{M}_n$  de 5252 (CPG) y un  $\bar{M}_w$  de 2171 (CPG).

#### EJEMPLO 6

21 Se añaden 8 partes de una solución acuosa de hidróxi-  
22 do sódico al 50 % y 145 partes de paraformaldehído a una mez-  
23 cla de 2240 partes de un fenol sustituido preparado como se  
24 ha descrito en el Ejemplo 2A, a excepción de que el poli-  
25 isobuteno empleado tiene un  $\bar{M}_n$  de 940 (OFV), y 1271 partes  
26 de aceite diluyente a 60° y la mezcla se mantiene a 80° du-  
27 rante 22 horas. Se añaden 6 partes de ácido acético glacial  
28 y la mezcla se mantiene a 150° durante 2 horas y después se  
29

1 filtra a través de tierra de diatomeas. El filtrado es una  
solución oleosa al 35 % del producto deseado con un conteni-  
do en OH de 1,10 %.

EJEMPLO 7

5 Se añaden 32 partes de una solución acuosa de hidró-  
xido sódico al 50 % y 290 partes de paraformaldehído a una  
mezcla de 4480 partes del fenol sustituido empleado en el  
Ejemplo 6 y 3099 partes de aceite diluyente a 40-50°; la mez-  
cla se mantiene a 80-85° durante un periodo de 14 horas. Se  
10 añaden 36 partes de ácido acético glacial a 60°. La mezcla se  
mantiene a 110-130° durante un periodo de 12 horas y después  
se filtra a través de tierra de diatomeas. El filtrado es  
una solución oleosa al 40 % del producto deseado con un con-  
tenido en OH del 1,05 %.

EJEMPLO 8

15 Se añaden 8 partes de una solución acuosa de hi-  
dróxido sódico al 50 % y 145 partes de paraformaldehído a  
una mezcla de 2080 partes del fenol sustituido descrito en  
el Ejemplo 4 y 1400 partes de aceite diluyente a 55° y la  
20 mezcla se mantiene a 70-78° durante un periodo de 7 horas.  
Se añaden 9 partes de ácido acético glacial a 60° y después  
la mezcla se mantiene a 130° durante un periodo de 6 horas.  
El residuo es una solución oleosa al 40 % del producto de-  
seado con un contenido en OH del 1,28 % y una viscosidad a  
25 99° de 884 SUS.

30 Las composiciones de esta invención son útiles por  
sí mismas y como agentes anti-oxidación y anti-corrosión para  
combustibles y lubricantes. También son útiles como productos  
intermedios para la producción de composiciones que funcionan  
en los combustibles y lubricantes como detergentes y disper-

1 santes para los lodos formados en los motores de combustión  
interna.

5 Las composiciones de esta invención deben ser empleadas en diversos lubricantes a base de diferentes aceites de viscosidad lubricante, entre los que se encuentran aceites lubricantes naturales y sintéticos y mezclas de los mismos. Entre estos lubricantes se encuentran los aceites lubricantes del cárter para motores de combustión interna de encendido a chispa y de encendido por compresión, tales como motores de 10 automóviles y camiones, motores de dos ciclos, motores diesel para marina y ferrocarriles y similares. También pueden ser utilizados en motores de gas, motores de potencia estacionarios, turbinas y similares. Los fluidos de transmisión automática, los lubricantes de los ejes transversales, los lubricantes de cojinetes, los lubricantes para el trabajo de metales, los fluidos hidráulicos y otras composiciones de aceites lubricantes y grasas también pueden beneficiarse de la 15 incorporación a los mismos de las composiciones de esta invención.

20 Los aceites naturales incluyen los aceites animales y los aceites vegetales (v.g. aceite de castor, aceite de manteca), así como aceites lubricantes minerales tales como aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos 25 parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto. También son útiles aceites de base los aceites de viscosidad lubricante obtenidos de la hulla o de la pizarra. Entre los aceites lubricantes sintéticos se encuentran los aceites hidrocarbonados y los aceites hidrocarbonados halogenados tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (v.g. polibutilenos, 30

1 polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, poli-  
butilenos clorados, etc.); poli(1-hexenos), poli(1-octenos),  
poli-(1-decenos), etc., y mezclas de los mismos; alquilben-  
5 cenos (v.g. dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilben-  
cenos, di(2-etilhexil)bencenos, etc.); polifenilos (v.g.  
bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados, etc.); éteres  
difenílicos alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y  
los derivados, análogos y homólogos de los mismos y simila-  
res.

10 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo  
y los derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo ter-  
minales han sido modificados por esterificación, eterifica-  
ción, etc. constituyen otra clase de conocidos aceites lu-  
bricantes sintéticos. Estos son ilustrados por los aceites  
15 preparados mediante polimerización de óxido de etileno u  
óxido de propileno, los éteres alquílicos y arílicos de es-  
tos polímeros de polioxialquileo (v.g. éter metílico de po-  
li(isopropilenglicol) con un peso molecular promedio de 1000,  
éter difenílico de polietilenglicol, con un peso molecular  
20 de 500-1000, éter dietílico de polipropilenglicol con un pe-  
so molecular de 1000-1500, etc.) o ésteres monocarboxílicos  
y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo los ésteres  
de ácido acético, ésteres mixtos de ácidos grasos  $C_3-C_8$  o el  
diester de oxoácido  $C_{13}$  de tetraetilenglicol.

25 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéti-  
cos son los ésteres de ácidos dicarboxílicos (v.g. ácido ftá-  
lico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alque-  
nilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico,  
ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de  
30 ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos,

1 ácidos alquenilmalónicos, etc.) con diversos alcoholes (v.g.  
alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, al-  
cohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilengli-  
5 col, propilenglicol, etc.). Son ejemplos específicos de es-  
tos ésteres el adipato de dimetilo, sebacato de di(2-etil-  
hexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, aze-  
lato de di-isooctilo, azelato de di-isodecilo, ftalato de  
dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de di-eicosilo, el  
diéster 2-etilhexílico del dímero de ácido linoleico, el és-  
10 ter complejo formado por reacción de un mol de ácido sebáci-  
co con 2 moles de tetraetilenglicol y 2 moles de ácido 2-etil-  
hexanoico y similares.

Los ésteres útiles con aceites sintéticos también  
incluyen los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos  
15  $C_5$  a  $C_{12}$  y polioles y poliol-éteres tales como neopentilgli-  
col, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol,  
tripentaeritritol, etc.

Los aceites a base de silicio tales como los aceites  
de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-siloxano  
20 y los aceites de silicato constituyen otra clase útil de lu-  
bricantes sintéticos (v.g. silicato de tetractilo, silicato  
de tetraisopropilo, silicato de tetra(2-etilhexilo), silica-  
to de tetra(4-metilhexilo), silicato de tetra(p-terc-butil-  
fenilo), hexil-(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)-  
25 siloxanos, poli(metilfenil)siloxanos, etc.). Otros aceites  
lubricantes sintéticos son los ésteres líquidos de ácidos del  
fósforo (v.g. fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo,  
éster dietílico de ácido decanofosfónico, etc.), tetrahidro-  
30 furanos poliméricos y similares.

Pueden utilizarse en las composiciones lubricantes

1 de esta invención aceites no refinados, refinados y rerrefi-  
nados, naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o más  
de cualquiera de ellos). Los aceites no refinados son los  
obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin  
5 ningún tratamiento de purificación. Por ejemplo, un aceite  
de pizarra obtenido directamente de las operaciones de re-  
torta, un aceite de petróleo obtenido directamente de la des-  
tilación primaria o un aceite éster obtenido directamente de  
un proceso de esterificación y utilizado sin ningún trata-  
10 miento posterior, son aceites no refinados. Los aceites re-  
finados son similares a los no refinados a excepción de que  
han sido tratados posteriormente mediante una o más etapas de  
purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de  
estas técnicas de purificación son conocidas por los exper-  
15 tos en este campo, tales como extracción con disolventes, des-  
tilación secundaria, extracción con ácidos o bases, filtra-  
ción, percolación, etc. Los aceites rerrefinados se obtienen  
por procedimientos similares a los utilizados para obtener  
aceites refinados aplicados a los aceites refinados que han  
20 sido ya utilizados en servicio. Estos aceites rerrefinados  
también son conocidos como aceites regenerados o reprocesados  
y con frecuencia son adicionalmente procesados por técnicas  
dirigidas a la eliminación de los aditivos gastados y de los  
productos de descomposición del aceite.

25 En general, alrededor de 0,05-20,0 partes, preferi-  
blemente 0,1-10 partes (en peso), de una composición de esta  
invención se disuelven o dispersan establemente en 100 partes  
de aceite para producir un lubricante satisfactorio. La in-  
vención también considera el uso de otros aditivos en combi-  
30 nación con la composición de la misma. Estos aditivos son,

1 por ejemplo, detergentes auxiliares y dispersantes del tipo  
productor de cenizas o sin cenizas, agentes inhibidores de  
la oxidación, agentes depresores del punto de fluidez, agen-  
tes para presiones extremas, estabilizantes del color y  
5 agentes antiespumantes.

Las composiciones combustibles de esta invención con-  
tienen una importante proporción de un combustible normalmen-  
te líquido, habitualmente un combustible destilado del pe-  
tróleo hidrocarbonado tal como gasolina para motores como  
10 define la especificación ASTM D-439-73 y combustible diesel  
o fuel-oil como define la especificación ASTM D-396. Las  
composiciones combustibles normalmente líquidas que contie-  
nen materiales no hidrocarbonosos como alcoholes, éteres,  
15 compuestos orgánicos nitrados y similares (v.g. metanol, eta-  
nol, éter dietílico, éter metiletílico, nitrometano) también  
están comprendidas dentro de esta invención así como los com-  
bustibles líquidos derivados de fuentes vegetales o minera-  
les como maíz, alfalfa, pizarra y hulla. Los combustibles  
normalmente líquidos que son mezclas de uno o más combusti-  
bles hidrocarbonados y uno o más materiales no hidrocarbona-  
dos también están considerados en esta invención. Son ejem-  
plos de estas mezclas las combinaciones de gasolina y etanol,  
20 fuel diesel y éter, gasolina y nitrometano, etc. Es especial-  
mente preferida la gasolina, es decir, una mezcla de hidro-  
carburos con un punto de ebullición ASTM de 60°C al punto de  
destilación del 10 % a unos 205°C al punto de destilación del  
25 90 %.

En general, estas composiciones combustibles contie-  
nen una cantidad del compuesto de esta invención suficiente  
30 para comunicar propiedades antioxidantes y/o dispersantes y

1 detergentes al combustible; habitualmente esta cantidad es  
alrededor de 1 a 10.000, preferiblemente de 4 a 1000 partes  
en peso del producto de reacción por millón de partes. en pe-  
so de combustible. Las composiciones combustibles preferidas  
5 a base de gasolina presentan generalmente excelentes propie-  
dades de dispersión y detergencia de los lodos oleosos del  
motor. Además, resisten a la oxidación.

Las composiciones combustibles de esta invención  
pueden contener, además de ellas mismas, otros aditivos que  
son muy conocidos por los expertos en la técnica. Estos pue-  
den ser agentes antidetonantes tales como compuestos de te-  
traalquilplomo, secuestradores del plomo como haloalcanos  
(v.g. dicloruro de etileno y dibromuro de etileno), agentes  
para prevenir los depósitos o modificadores tales como fosfa-  
15 to de triarilo, colorantes, mejoradores del cetano, anti-  
oxidantes como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, inhibidores  
del orín, tales como ácidos y anhídridos succínicos alqui-  
lados, agentes basterioestáticos, inhibidores de las gomas,  
desactivantes de los metales, demulgentes, lubricantes del  
20 cilindro superior, agentes anticongelantes y similares.

En ciertas composiciones combustibles preferidas de  
esta invención, las composiciones antes descritas de la in-  
vención se combinan con otros dispersantes sin cenizas en  
gasolina. Estos dispersantes sin cenizas son preferiblemente  
25 ésteres de un mono- o polioliol y un agente acilante de ácido  
monocarboxílico o policarboxílico de alto peso molecular con-  
teniendo por lo menos 3 átomos de carbono en el radical aci-  
lo. Estos ésteres son muy conocidos por los expertos en la  
técnica. Véase, por ejemplo, la patente francesa 1.396.645,  
30 las patentes británicas 981.850 y 1.055.337 y las patentes

1      estadounidenses 3.255.108, 3.311.558, 3.331.776, 3.346.354,  
3.522.179, 3.579.450, 3.542.680, 3.381.022, 3.639.242,  
3.697.428, y 3.708.522 y la memoria de la patente británica  
5      1.306.529. Estas patentes son expresamente incorporadas aquí  
por referencia en lo que se refiere a su descripción de ésteres  
adecuados y métodos para su preparación. En general,  
la relación ponderal de las composiciones de esta invención  
a los dispersantes sin cenizas antes mencionados es alrededor  
de 0,1 a 10,0, preferiblemente alrededor de 1 a 10 partes  
10     de composición de esta invención por cada parte de disper-  
sante sin cenizas.

    Todavía en otra realización de este invento, las compo-  
siciones se combinan con productos de condensación de Mannich  
formados a partir de fenoles sustituidos, aldehidos, poli-  
15     aminas y aminopiridinas para fabricar lubricantes y/o aditi-  
vos combustibles. Estos productos de condensación están des-  
critos en las patentes estadounidenses 3.649.659, 3.558.743,  
3.539.633, 3.704.308 y 3.725.277.

    Las composiciones de esta invención deben ser agrega-  
20     das directamente al combustible o aceite lubricante para for-  
mar las composiciones combustibles y lubricantes de esta in-  
vención o pueden ser diluidas por lo menos con un disolven-  
te/diluyente orgánico normalmente líquido y sustancialmente  
25     inerte tal como aceite mineral, xileno, o un combustible nor-  
malmente líquido como los descritos anteriormente, para for-  
mar un concentrado aditivo que después se agrega al combusti-  
ble o aceite lubricante en cantidades suficientes para formar  
la composición combustible y lubricante aquí descrita. Estos  
30     concentrados generalmente contienen alrededor de 20 a 90 %  
de la composición de este invento y pueden contener además

1 cualquiera de los aditivos convencionales antes descritos,  
especialmente los dispersantes sin cenizas antes descritos,  
en las proporciones mencionadas. El resto del concentrado es  
el disolvente/diluyente.

5 Además de servir como aditivos por sí mismos, los  
compuestos de esta invención pueden ser utilizados como pro-  
ductos intermedios para formar composiciones que también son  
útiles como aditivos en los combustibles lubricantes antes -  
descritos.

10 Por ejemplo, los metilol-fenoles de esta invención  
pueden ser condensados con aminas y poliaminas que contengan  
por lo menos un grupo  $>NH$  para formar útiles composiciones  
dispersantes/detergentes de los lodos de los motores. Esta  
condensación puede llevarse a cabo convenientemente calentan-  
15 do la mezcla de fenol/amina en presencia de benceno o toluen-  
o sin separar el subproducto agua por destilación azeotrópi-  
ca. Otros detalles de estas condensaciones pueden encontrar-  
se en la patente francesa 75/07709, presentada el 12 de Mar-  
zo de 1975, que se incorpora aquí por referencia en lo que -  
20 respecta a su descripción relevante en este aspecto.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la preparación de aditi-  
vos fenólicos para combustibles y lubricantes que consiste -  
en hacer reaccionar a una temperatura de hasta 160°C aproxi-  
madamente un fenol sustituido con un radical hidrocarbonado  
en donde el sustituyente tiene por lo menos 50 átomos de car-  
30 bono alifáticos y el fenol no tiene ningún ligando alquilenos  
entre los átomos de carbono y dos núcleos aromáticos y el fe

1      1      nol tiene por lo menos un anillo de carbono aromático no sus  
tituído con un aldehído, una cetona o un equivalente funcio-  
nal de los mismos, en presencia de un catalizador ácido o al  
calino.

5                      2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde el catalizador alcalino es un óxido, hidróxido o alcó-  
xido inferior de un metal alcalino, alcalino-térreo o mez-  
clas del mismo.

10                     3. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde el catalizador alcalino es carbonato sódico, bicarbona-  
to sódico, acetato sódico, propionato sódico, piridina y ami  
nas hidrocarbonadas y mezclas de los mismos.

15                     4. Un procedimiento según cualquiera de las Rei  
vindicações anteriores, donde la reacción tiene lugar a -  
una temperatura comprendida entre 30 y 125°C.

                      5. Un procedimiento según la Reivindicación 4,  
donde la reacción tiene lugar a una temperatura comprendida  
entre 70 y 100°C.

20                     6. Un procedimiento según cualquiera de las pre  
cedentes reivindicaciones, donde se utilizan de 0,1 a 5 equi-  
valentes del aldehído y de 0,05 a 10,0 equivalentes de reac-  
tivo alcalino por equivalente de fenol con un sustituyente -  
hidrocarbonado.

25                     7. Un procedimiento según cualquiera de las pre  
cedentes reivindicaciones, donde la reacción se lleva a cabo  
en presencia de un diluyente líquido orgánico, sustancialmen-  
te inerte, que puede ser volátil o no volátil.

30                     8. Un procedimiento según cualquiera de las pre  
cedentes reivindicaciones, donde la reacción es terminada por  
neutralización de la mezcla de reacción con un material ácido

1 adecuado.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 7, -  
donde el material ácido es un ácido mineral o un ácido o -  
anhídrico orgánico.

5 10. Un procedimiento según la Reivindicación 8 -  
donde el material ácido es un gas ácido.

11. Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores en donde el aldehído es formal-  
dehído o un equivalente reactivo del mismo.

10 12. Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores en donde el sustituyente hidro-  
carbonado se deriva de la homopolimerización de por lo menos  
una 1-monoolefina de 2 a 10 átomos de carbono.

15 13. 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 ADITIVOS FENOLICOS  
PARA COMBUSTIBLES Y LUBRICANTES.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en -  
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 Septiembre 1976

BERNARDO UNGRIA

p.p.



25

30