



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	452358		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			13-10-76		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
622.358	14-10-75	ESTADOS UNIDOS.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10M	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ADITIVO AMINOFENOLICO		
71 SOLICITANTE (S)		
THE LUBRIZOL CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
29400 Lakeland Blvd. P.O.Box 17100 - Euclid Station, Cleveland, Ohio 44117 - Estados Unidos.		
72 INVENTOR (ES)		
Richard Michael Lange, Estadounidense		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

OF.

1 nerales para bajar sus puntos de fluidez y aumentar sus índices de viscosidad.

5 Las patentes estadounidenses 2.502.708 y 2.571.092 describen ambas la nitración e hidrogenación subsiguiente a una amina del cardanol. Este aminocardanol se dice que es útil como antioxidante para aceites minerales, grasas y aceites de petróleo. También se indica que el cardanol, conocido asimismo como anacardol, es una mezcla de 3-pentadecilfenol, 3-(8'-pentadecenil)fenol, 3-(8':11'-pentadecadienil)fenol y 10 3-(8:11:14'-pentadecatrienil)fenol. Las fórmulas presentadas en las patentes estadounidenses 2.502.708 y 2.571.092, así como la literatura química (véase el Dictionary of Organic Compounds, vol. 1, Oxford University Press, N.Y., 1965, pág. 15 229) indican que el sustituyente C₁₅ en el cardanol está en la posición meta con respecto al grupo hidroxí.

La patente estadounidense 2.859.251 describe la alquilación de orto-, para- y meta-aminofenoles con polímeros olefínicos que contienen de 6 a 18 átomos de carbono por molécula, en presencia de un complejo catalítico formado mezclando 20 fluoruro de hidrógeno con trifluoruro de boro y un fluoruro de un metal del grupo del hierro. En la patente 2.859.251 no se describe si los grupos alquilo de la mezcla producida están unidos a un átomo de carbono, de nitrógeno y/o de oxígeno. 25

(3) Antecedentes generales

Desde hace varias décadas se sabe que pueden mejorarse las características de funcionamiento de los lubricantes a base de aceites de viscosidad lubricante (v.g. aceites y grasas) y combustibles normalmente líquidos mediante el uso de 30

1
5
10
15
20
25
30

aditivos. Todavía en estos días de creciente escasez de material, aumento incesante de los precios del equipo de re-
puesto, crecientes costes de combustibles y lubricantes y conciencia ambiental, continúa sin parar la búsqueda de
otros nuevos y eficaces aditivos para lubricantes y combustibles.

(4) Objetivos

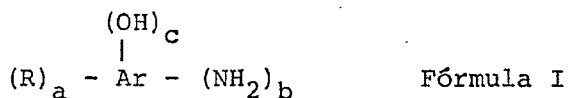
Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar nuevas composiciones aditivas que comunican útiles
interesantes propiedades a los lubricantes de base oleosa y a los combustibles normalmente líquidos que contienen dichas composiciones aditivas.

Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos concentrados y lubricantes y combustibles que contienen los aminofenoles de esta invención.

Otros objetos resultarán evidentes a los expertos en la técnica durante el estudio de esta memoria.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a aminofenoles de fórmula



donde R es un sustituyente de base hidrocarburada esencialmente saturado, que contiene como mínimo 10 átomos de carbono alifáticos; a, b y c son cada uno de ellos independientemente un número entero de una a tres veces el número de núcleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que la suma de a, b y c no es mayor que el número de valencias no satisfechas de Ar y Ar es un radical aromático que contiene de 0 a 3 sustituyentes opcionales, seleccionados entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior,

1 nitro, halo o combinaciones de dos o más de dichos sustituyentes opcionales; con la condición de que cuando Ar es un núcleo bencénico que contiene solamente un grupo hidroxilo y un sustituyente R, el sustituyente R está en posición
5 orto o para con respecto a dicho sustituyente hidroxilo.

El término "fenol" se utiliza en esta memoria en su sentido genérico aceptado en este campo para referirse a los compuestos hidroxiaromáticos que contienen por lo menos un grupo hidroxilo unido directamente a un carbono de un anillo aromático.
10

También constituyen realizaciones de esta invención los lubricantes a base de aceites de viscosidad lubricante, combustibles normalmente líquidos y concentrados de aditivos que contienen los aminofenoles antes descritos.
15

DESCRIPCION DE LA INVENCION

El radical aromático, Ar

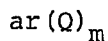
El radical aromático, Ar, puede ser un núcleo aromático sencillo tal como el núcleo de benceno, un núcleo de piridina, un núcleo de tiofeno, un núcleo de 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, etc, o bien un radical aromático de varios núcleos. Estos radicales de varios núcleos pueden ser del tipo fusionado, es decir, cuando por los menos dos núcleos aromáticos están fusionados en dos puntos a otro núcleo tal como se encuentra en el naftaleno, antraceno, los azanaftalenos, etc. Estos radicales aromáticos de varios núcleos también pueden ser del tipo ligado donde por lo menos dos núcleos (mononucleares o polinucleares) están unidos a través de ligandos de puenteo entre sí. Estos ligandos de puenteo pueden seleccionarse entre el grupo formado por enlaces sencillos carbono-carbono, ligandos éter, ligandos
20
25
30

1 ceto, ligandos sulfuro, ligandos polisulfuro de 2 a 6 áto-
mos de azufre, ligandos sulfinilo, ligandos sulfonilo, ligand-
dos metileno, ligandos alquileo, ligandos dialquil(infe-
rior)metileno, ligandos alquilen(inferior)éter, ligandos
5 alquilenceto, ligandos alquilen(inferior)sulfuro, ligandos
alquilen(inferior)polisulfuro de 2 a 6 átomos de azufre, li-
gandos amino, ligandos poliamino y mezclas de estos ligandos
divalentes de puenteo. En ciertos casos, puede haber presen-
te en Ar más de un ligando de puenteo entre los núcleos aro-
máticos. Por ejemplo, un núcleo fluoreno lleva dos núcleos
10 bencénicos unidos por un ligando metileno y un enlace cova-
lente. Puede considerarse que este núcleo contiene tres nú-
cleos pero solamente dos de ellos son aromáticos. Normalmen-
te, Ar contendrá solamente átomos de carbono en los núcleos
aromáticos.
15

El número de núcleos aromáticos, fusionados, ligados
o ambas cosas a la vez, en Ar puede desempeñar un papel de-
terminante de los valores de a, b y c en la fórmula I. Por
ejemplo, cuando Ar contiene un solo núcleo aromático, a, b y
20 c son cada uno de ellos independientemente 1 a 3. Cuando Ar
contiene dos núcleos aromáticos, a, b y c pueden ser cada
uno de ellos un número entero de 1 a 6, es decir, de una
hasta tres veces el número de núcleos aromáticos presentes
(v.g. en el naftaleno, dos núcleos). Con un radical Ar tri-
25 nuclear, a, b y c pueden ser de nuevo cada uno de ellos un
número entero de 1 a 9. Por ejemplo, cuando Ar es un radical
bifenilo, a, b y c pueden ser cada uno de ellos independien-
temente un número entero de 1 a 6. Los valores de a, b y c
están evidentemente limitados por el hecho de que su suma
30 no puede ser superior a las valencias totales no satisfechas

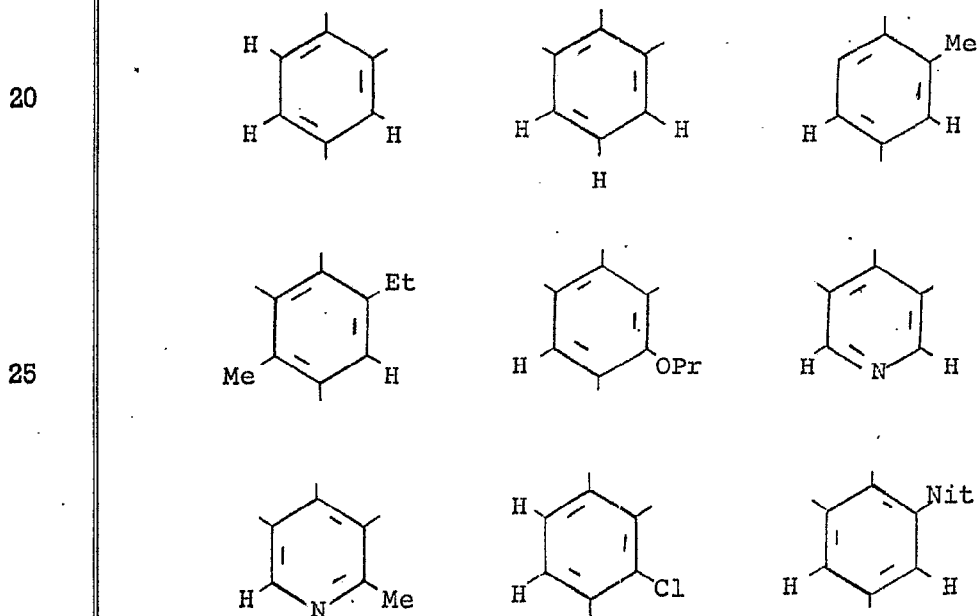
1 de Ar.

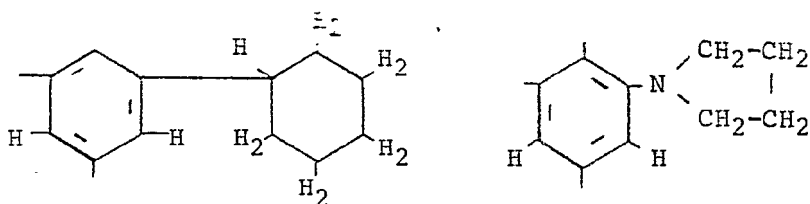
El núcleo aromático de un solo anillo que puede ser el radical Ar puede ser representado por la fórmula general



5 donde ar representa un núcleo aromático de un solo anillo (v.g. benceno) de 4 a 10 átomos de carbono, cada Q representa independientemente un grupo alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro o un átomo de halógeno y m es de 0 a 3. En el sentido utilizado en esta memoria y en las reivindicaciones, el término "inferior" se refiere a grupos que contienen 10 7 átomos de carbono o menos, como alquilo inferior y alcoxilo inferior. Entre los átomos de halógeno se encuentran los átomos de flúor, cloro, bromo y yodo; habitualmente, los átomos de halógeno son átomos de flúor y cloro.

15 Son ejemplos específicos de estos radicales Ar de un solo anillo los siguientes:



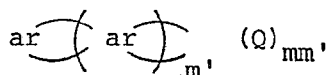


5

donde Me es metilo, Et es etilo, Pr es n-propilo y Nit es nitro.

Cuando Ar es un radical aromático polinuclear de anillos fusionados, puede ser representado por la fórmula general

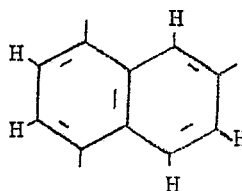
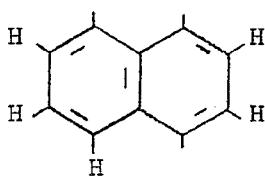
10



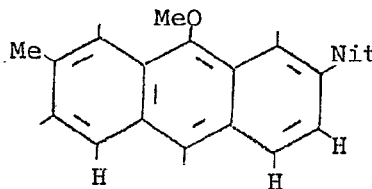
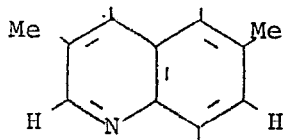
15

donde ar, Q y m son los definidos anteriormente, m' es 1 a 4 y --- representa una pareja de enlaces de fusión que fusionan los dos anillos para que dos átomos de carbono formen parte de cada uno de los dos anillos adyacentes. Son ejemplos específicos de radicales Ar aromáticos de anillos fusionados los siguientes:

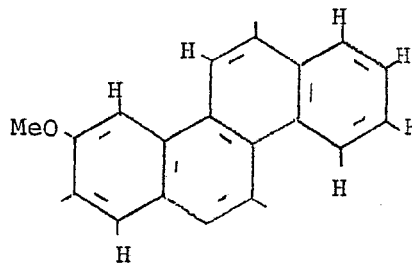
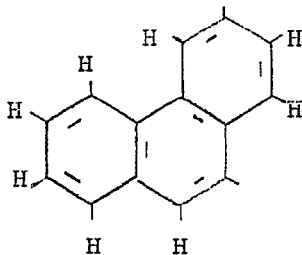
20



25

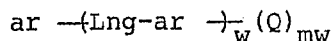


30



etc.

1 Cuando el radical aromático Ar es un radical aromático polinuclear ligado puede ser representado por la fórmula general



5 donde w es un número entero de 1 a 20 aproximadamente, ar es el descrito anteriormente con la condición de que haya como mínimo tres valencias no satisfechas (es decir, libres) en el total de grupos ar, Q y m son los definidos anteriormente y cada radical Lng es un ligando de puenteo individualmente seleccionado entre el grupo formado por enlaces sencillos carbono-carbono, ligandos éter (v.g. -O-), ligandos

10

ceto (v.g. $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$), ligandos sulfuro (v.g. -S-), ligandos polisulfuro de 2 a 6 ligandos sulfuro (v.g. -S₂₋₆-), ligandos sulfinilo (v.g. -S(O)-), ligandos sulfonilo (v.g. -S(O)₂-), ligandos alquileo inferior (v.g. -CH₂-, -CH₂-CH₂-, $\begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{R}^{\text{O}} \end{matrix}$

15

etc), ligandos dialquil(inferior)metileno (v.g. -CR^O₂-), ligandos alquilen(inferior)éter (v.g. -CH₂O-, -CH₂O-CH₂-, -CH₂-CH₂O-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, $\begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{CHOCH}_2-\text{CH}- \\ | \quad | \\ \text{R}^{\text{O}} \quad \text{R}^{\text{O}} \end{matrix}$, $\begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{CHOCHCH}_2-\text{CH}- \\ | \quad | \\ \text{R}^{\text{O}} \quad \text{R}^{\text{O}} \end{matrix}$,

20

etc.), ligandos alquilen(inferior)ceto (v.g. $\begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$,

25

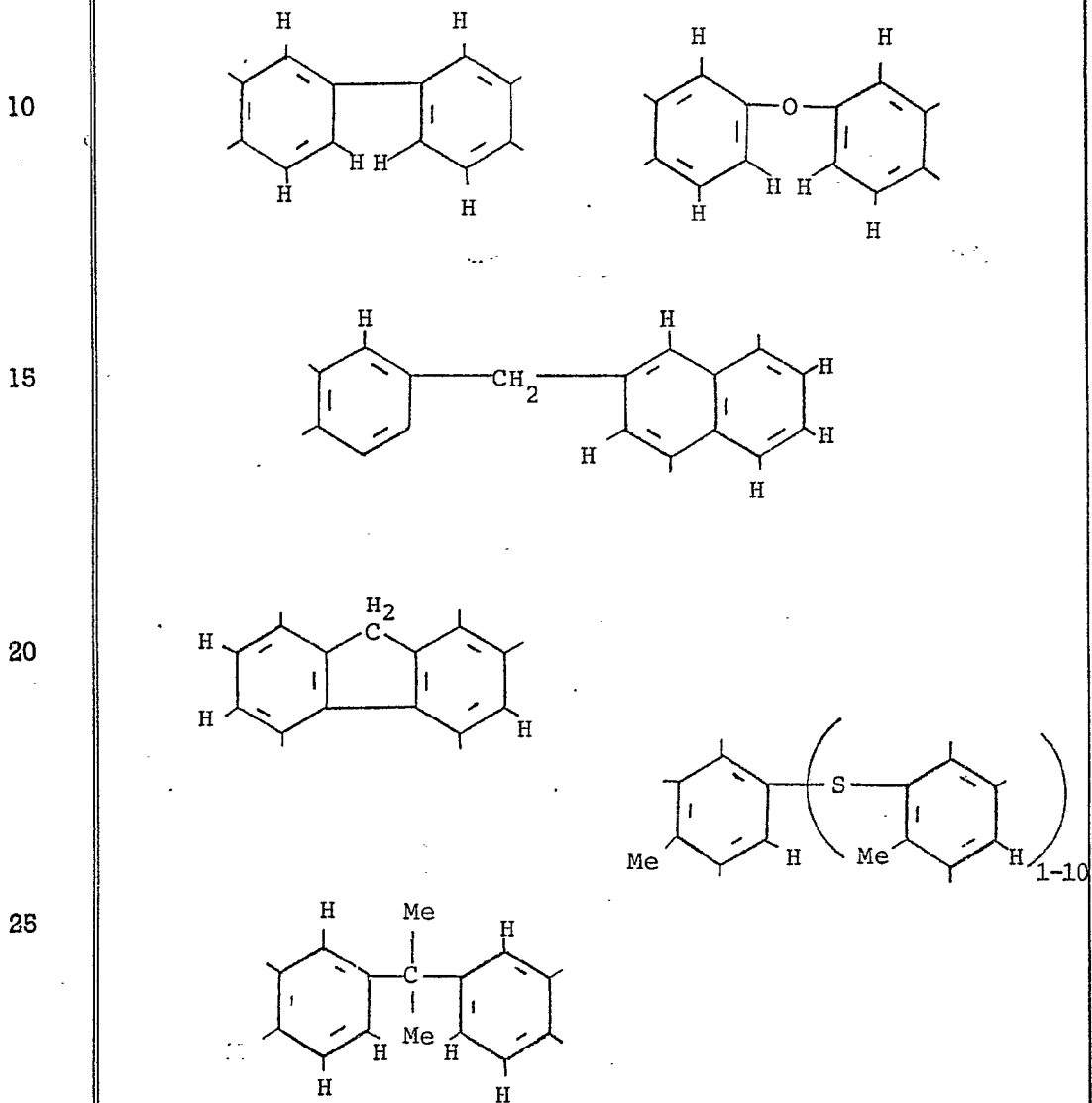
$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \end{matrix}$), ligandos alquilen(inferior)sulfuro (v.g. donde uno o más grupos -O- en los ligandos alquilen(inferior)éter está sustituido por un átomo de -S-), ligandos alquilen(inferior)polisulfuro (v.g. donde uno o más de los grupos -O- está sustituido por un grupo -S₂₋₆), ligandos amino (v.g.

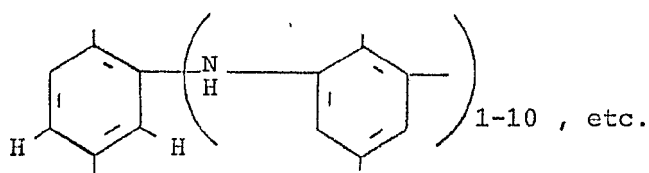
30

-N-, -N-, -CH₂N-, -CH₂NCH₂-, -alq-N-, donde alq es alquilen $\begin{matrix} | \\ \text{H} \end{matrix}$ $\begin{matrix} | \\ \text{R}^{\text{O}} \end{matrix}$.

1 inferior, etc), ligandos poliamino (v.g. $-N(\text{alq-N})_{1-10}$, don-
de las valencias libres no satisfechas de N están ocupadas
5 por átomos de hidrógeno o grupos R^O) y mezclas de estos li-
gandos de puenteo (siendo cada R^O un grupo alquilo inferior)

5 Son ejemplos específicos de Ar cuando es un radical
aromático polinuclear ligado los siguientes:





Habitualmente todos estos radicales Ar no contienen sustituyentes a excepción de los grupos R, -OH y -NH₂ (y cualquier grupo de puenteo).

Por razones como precio de coste, disponibilidad, comportamiento, etc, el radical Ar es normalmente un núcleo de benceno, un núcleo de benceno puenteado con alquileo inferior o un núcleo de naftaleno. Así, un radical Ar típico es un núcleo de benceno o naftaleno que contiene 3 a 5 valencias no satisfechas, de manera que una o dos de dichas valencias pueden ser satisfechas por un grupo hidroxilo, encontrándose las restantes valencias no satisfechas, siempre que sea posible, en posiciones orto o para con respecto a un grupo hidroxilo. Preferiblemente, Ar es un núcleo bencénico de 3 o 4 valencias no satisfechas de manera que una de ellas puede ser satisfecha por un grupo hidroxilo y las dos o tres restantes se encuentran en posición orto o para con respecto al grupo hidroxilo.

15

20

El grupo R a base de hidrocarburo esencialmente saturado

Los aminofenoles de esta invención contienen, directamente enlazado al radical aromático Ar, un grupo R de base hidrocarburada, monovalente, sustancialmente saturado, de unos 10 átomos de carbono alifáticos como mínimo. Este grupo R puede contener hasta unos 400 átomos de carbono alifáticos. Puede haber presente más de uno de estos grupos pero habitualmente no hay más de dos o tres de estos grupos por cada núcleo aromático del radical aromático Ar. El número

25

30

1 total de grupos R presentes está indicado por el valor de
"a" en la fórmula I. Habitualmente, el grupo de base hidro-
carburada contiene como mínimo alrededor de 30 y más típi-
camente como mínimo alrededor de 50 átomos de carbono ali-
fáticos y hasta unos 400, más típicamente hasta unos 300 áto-
5 mos de carbono alifáticos.

En general, los grupos R de base hidrocarburada se pre-
paran a partir de homopolímeros o interpolímeros (v.g. copo-
limeros, terpolimeros) de monoolefinas y diolefinas de 2 a
10 átomos de carbono, como etileno, propileno, buteno-1, iso-
buteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Típi-
camente estas olefinas son 1-monoolefinas. Los grupos R tam-
bién pueden proceder de los análogos halogenados (v.g. clo-
rados o bromados) de estos homopolímeros o interpolímeros.
15 Sin embargo, los grupos R pueden prepararse a partir de otras
fuentes, tales como alquenos monoméricos de alto peso mole-
cular (v.g. 1-tetraconteno) y análogos clorados y análogos
hidroclorados de los mismos, fracciones alifáticas del petró-
leo, especialmente parafinas y análogos craqueados y clora-
dos y análogos hidroclorados de los mismos, aceites blancos,
20 alquenos sintéticos como los producidos por el proceso de
Ziegler-Natta (v.g. grasas de poli(etileno)) y otras fuentes
conocidas por los expertos en este campo. Cualquier insatura-
ción en los grupos R puede ser reducida o limitada por hidro-
25 genación, siguiendo procedimientos conocidos en la técnica,
antes de la etapa de nitración descrita más adelante.

En el sentido utilizado aquí, el término "de base hi-
drocarburada" se refiere a un grupo que contiene un átomo de
carbono directamente unido al resto de la molécula y con un
30 carácter predominantemente hidrocarburado dentro del contex-

1 to de esta invención. Por lo tanto, los grupos de base hidro-
carburada pueden contener hasta un radical no hidrocarburado
por cada 10 átomos de carbono, siempre que este radical no
5 hidrocarburado no altere significativamente el carácter pre-
dominantemente hidrocarburado del grupo. Los expertos en la
técnica conocen este tipo de radicales entre los que se en-
cuentran, por ejemplo, hidroxilo, halógeno (especialmente clo-
ro y flúor), alcoxilo, alquilmercapto, alquilsulfoxi, etc.
Habitualmente, sin embargo, los grupos R de base hidrocarbu-
10 rada son puramente hidrocarbólicos y no contienen ninguno de
estos radicales no hidrocarbólicos.

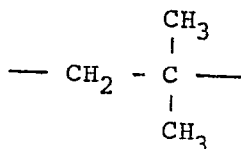
Los grupos R de base hidrocarburada son esencialmente
saturados, es decir, no contienen más de un enlace insaturado
15 carbono-carbono por cada 10 enlaces sencillos carbono-carbono
presentes. Habitualmente, no contienen más de un enlace insa-
turado carbono-carbono no aromático por cada 50 enlaces car-
bono-carbono presentes.

Los grupos de base hidrocarburada de los aminofenoles
de esta invención son también de carácter esencialmente ali-
20 fático, es decir, no contienen más de un radical no alifáti-
co (cicloalquilo, cicloalquenilo o aromáticos) de 6 o menos
átomos de carbono por cada 10 átomos de carbono en el grupo
R. Habitualmente, sin embargo, los grupos R no contienen más
de uno de estos grupos no alifáticos por cada 50 átomos de
25 carbono y, en muchos casos, no contienen ninguno de estos
grupos no alifáticos en absoluto; es decir, los grupos R tí-
picos son puramente alifáticos. Típicamente, estos grupos R
puramente alifáticos son grupos alquilo o alquenilo.

30 Son ejemplos específicos de los grupos R de base hidro-
carburada sustancialmente saturados los siguientes:

- 1 un grupo tetra (propileno)
- un grupo tri (isobuteno)
- un grupo tetracontanilo
- un grupo henpentacontanilo
- 5 una mezcla de grupos poli(etileno/propileno) de unos 35 a unos 70 átomos de carbono
- una mezcla de grupos poli(etileno/propileno) oxidativa o mecánicamente degradados de unos 35 a unos 70 átomos de carbono
- 10 una mezcla de grupos poli(propileno/1-hexeno) de unos 80 a unos 150 átomos de carbono
- una mezcla de grupos poli(isobuteno) de 20 a 32 átomos de carbono
- 15 una mezcla de grupos poli(isobuteno) conteniendo por término medio de 50 a 75 átomos de carbono.

Una fuente preferida del grupo R son los poli(isobutenos) obtenidos por polimerización de una corriente de refinería C₄ con un contenido en buteno de 35 a 75 % en peso y un contenido en isobuteno de 30 a 60 % en peso, en presencia de un catalizador ácido de Lewis como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos contienen predominantemente (más del 80. % del total de unidades periódicas) de unidades periódicas de isobuteno de la siguiente configuración:



La unión del grupo R de base hidrocarburada al radical aromático Ar de los aminofenoles de esta invención puede rea

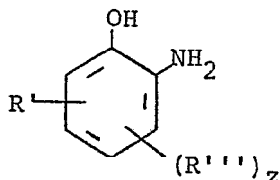
1 lizarse por varias técnicas muy conocidas por los expertos.
Una técnica especialmente adecuada es la reacción de Friedel-
Crafts, donde una olefina (v.g. un polímero que contiene un
5 enlace olefínico) o un análogo halogenado o hidrohalogenado
de la misma se hace reaccionar con un fenol. La reacción
transcurre en presencia de un catalizador ácido de Lewis
(v.g. trifluoruro de boro y sus complejos con éteres, feno-
les, fluoruro de hidrógeno, etc, cloruro de aluminio, bro-
muro de aluminio, dicloruro de cinc, etc). Los métodos y las
10 condiciones para llevar a cabo estas reacciones son muy co-
nocidos por los expertos en este campo. Véase, por ejemplo,
la discusión en el artículo titulado "Alkylation of Phenols"
en Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", segun-
da edición, vol. 1, págs. 894-895, Interscience Publishers,
15 división de John Wiley & Company, N.Y., 1963. Otras técnicas
igualmente conocidas, apropiadas y convenientes para unir
el grupo R de base hidrocarburada al radical aromático Ar
resultarán fácilmente evidentes a los expertos en este
campo.

20 Como se deducirá del examen de la fórmula I, los ami-
nofenoles utilizados en los aceites para motores de dos ci-
clos de esta invención contienen por lo menos uno de cada
uno de los siguientes sustituyentes: un grupo hidroxilo, un
grupo R como el definido anteriormente y un grupo amino pri-
25 mario, $-NH_2$. Cada uno de los grupos anteriores debe estar
unido a un átomo de carbono que forma parte de un núcleo
aromático en el radical Ar. Sin embargo, no es necesario
que todos ellos estén unidos al mismo anillo aromático si
hay más de un núcleo aromático presente en el radical Ar.

30 En una realización preferida, los aminofenoles de esta

1 invención contienen uno de cada uno de los sustituyentes ante
2 riores y un anillo aromático sencillo, más preferiblemente
3 benceno. Esta clase preferida de aminofenoles puede ser re-
4 presentada por la fórmula

5



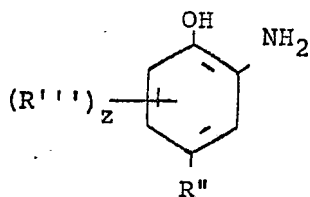
10

donde el grupo R' es un grupo de base hidrocarburada de unos
30 a unos 400 átomos de carbono alifáticos situados en posi-
ción orto o para con respecto al grupo hidroxilo; R''' es un
grupo alquilo inferior, alcoxilo inferior o nitro o un átomo
de halógeno y z es 0 o 1. Habitualmente z es 0 y R' es un
grupo puramente alifático, esencialmente saturado. Frecuente-
mente es un grupo alquilo o alquenilo en posición para con
respecto al sustituyente -OH.

15

En una realización todavía más preferida de esta in-
vención, el aminofenol responde a la fórmula

20



25

donde R'' deriva de 1-olefinas C₂₋₁₀ homopolimerizadas o inter-
polimerizadas y contiene por término medio alrededor de 30 a
300 átomos de carbono alifáticos y R''' y z son los definidos
anteriormente. Habitualmente, R'' deriva de etileno, propi-
leno, butileno y mezclas de los mismos. Típicamente, deriva
de isobuteno polimerizado. Frecuentemente R'' contiene por lo
30 menos alrededor de 50 átomos de carbono alifáticos y z es 0.

1 Los aminofenoles de esta invención pueden ser prepara-
rados por diversas vías de síntesis. Estas vías pueden va-
5 riar en las reacciones típicas utilizadas y en la secuencia
en la que se emplean. Por ejemplo, un hidrocarburo aromáti-
co como benceno puede ser alquilado con un agente alquilan-
te como una olefina polimérica para formar un intermediario
aromático alquilado. Este intermediario puede ser nitrado
después, por ejemplo, para formar un intermediario polini-
trado. Este último puede ser reducido a su vez para formar
10 una diamina que a continuación puede ser diazotada y reaccio-
nada con agua para convertir uno de los grupos amino en un
grupo hidroxilo y dar el aminofenol deseado. Alternativamen-
te, uno de los grupos nitro en el intermediario polinitrado
puede ser convertido en un grupo hidroxilo mediante fusión
15 con sosa cáustica para formar un compuesto aromático hidro-
xi-nitro alquilado que después puede ser reducido para dar
el aminofenol deseado.

 Otra vía útil a los aminofenoles implica la alquila-
ción de un fenol con un agente alquilante olefínico para
20 formar un fenol alquilado. Este último puede ser nitrado
después para formar un mono- o poli-nitrofenol que puede ser
convertido en los aminofenoles deseados por reducción de una
parte por lo menos de los grupos nitro del compuesto inter-
medio a grupos amino.

25 Las técnicas para la alquilación de fenoles son muy
conocidas por los expertos como puede verse en el artículo
antes citado de Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Tech-
nology". Las técnicas para la nitración de fenoles también
son conocidas. Véase, por ejemplo, en Kirk-Othmer "Encyclope-
30 dia of Chemical Technology", segunda edición, vol. 13, el

1 el artículo titulado "Nitrophenols", págs. 888 y siguientes,
así como los tratados "Aromatic Substitution; Nitration &
Halogenation", por P.B.D. De La Mare y J.H. Ridd, N.Y., Aca-
5 demic Press, 1959; "Nitration & Aromatic Reactivity" por J.G.
Hogget, Londres, Cambridge University Press, 1961; y "The
Chemistry of the Nitro & Nitroso Groups", Henry Feuer, Edi-
tor, Interscience Publishers, N.Y., 1969.

10 Los compuestos hidroxiaromáticos pueden ser nitrados
con ácido nítrico, mezclas de ácido nítrico con ácidos como
sulfúrico o trifluoruro de boro, tetróxido de nitrógeno, te-
trafluorato de nitronio y nitratos de acilo. Generalmente,
un reactivo nitrante conveniente es el ácido nítrico a una
concentración de alrededor de 60-90 % por ejemplo. Los dilu-
yentes y disolventes líquidos esencialmente inertes, como
15 ácido acético y butírico, pueden favorecer la reacción mejo-
rando el contacto de los reactivos.

20 Las condiciones y concentraciones para la nitración
de compuestos hidroxiaromáticos también son muy conocidas en
la técnica. Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo
a temperaturas comprendidas entre -15° y 150°C . Habitualmen-
te la nitración se lleva a cabo convenientemente entre unos
25 y 75°C .

25 En general, de acuerdo con el agente de nitración par-
ticular, se emplean alrededor de 0,5 a 4 moles de agente ni-
trante por cada mol de núcleo aromático presente en el inter-
mediario hidroxiaromático que ha de ser nitrado. Si hay pre-
sente más de un núcleo aromático en el radical Ar, la can-
tidad de agente nitrante puede ser aumentada proporcionalmen-
te de acuerdo con el número de estos núcleos presente. Por
30 ejemplo, un mol de un intermediario aromático naftalénico

1 tiene, para los fines de esta invención, el equivalente de
dos núcleos aromáticos de "un solo anillo" de manera que ge-
neralmente se utilizan alrededor de 1-4 moles de agente ni-
trante. Cuando se emplea ácido nítrico como agente nitrante,
5 habitualmente se utilizan alrededor de 1,0 a 3,0 moles por
mol de núcleo aromático. Puede utilizarse hasta un exceso
5 molar de agente nitrante (por núcleo aromático "de un solo
anillo") cuando se desea impulsar la reacción hacia adelante
o efectuarla rápidamente.

10 La nitración de un intermediario hidroxiaromático ge-
neralmente dura de 0,25 a 24 horas, dependiendo de variables
tales como la temperatura, la cantidad, el tipo y la calidad
del intermediario y del agente nitrante, aunque puede ser
conveniente que la mezcla de nitración reaccione durante pe-
15 riodos más largos, por ejemplo 96 horas.

La reducción de los compuestos nitroaromáticos a las
correspondientes aminas también es conocida. Véase, por ejem-
plo, el artículo titulado "Amination by Reduction" en Kirk-
Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", segunda edición,
20 vol. 2, págs. 76-99. Generalmente estas reducciones pueden
efectuarse, por ejemplo, con hidrógeno, monóxido de carbono
o hidrazina (o mezclas de los mismos), en presencia de catali-
zadores metálicos como paladio, platino y sus óxidos, níquel,
cromito de cobre, etc. Pueden utilizarse cocatalizadores co-
25 mo hidróxido de metales alcalinos o alcalino-térreos o ami-
nas (incluidos los aminofenoles) en estas reducciones cata-
lizadas.

La reducción también puede efectuarse mediante el uso
de metales reductores en presencia de ácidos, como ácido clor
30 hídrico. Los agentes reductores típicos son cinc, hierro y

1 estaño; también pueden emplearse sales de estos metales.

5 Los grupos nitro también pueden ser reducidos mediante la reacción de Zinin, que se describe en "Organic Reactions", vol. 20, John Wiley & Sons, N.Y., 1973, pág. 475 y siguientes. Generalmente, la reacción de Zinin implica la reducción de un grupo nitro con compuestos de azufre negativo divalente, tales como sulfuros, polisulfuros e hidrosulfuros de metales alcalinos.

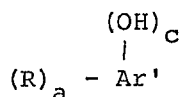
10 Los grupos nitro pueden ser reducidos por acción electrolítica: véase, por ejemplo, el artículo "Amination by Reduction", antes citado.

15 Típicamente los aminofenoles se obtienen por reducción de nitrofenoles con hidrógeno, en presencia de un catalizador metálico como ya se ha dicho. Esta reducción se lleva a cabo generalmente a temperaturas de unos 15-250°C, típicamente alrededor de 50-150°C y presiones de unas 0-2000 psig (0-140 kg/cm² manométricos), típicamente alrededor de 50-250 psig (3,5-17,5 kg/cm² manométricos). El tiempo de reacción para la reducción varía habitualmente entre unas 0,5 y 50 horas. Para facilitar la reacción pueden utilizarse diluyentes y disolventes líquidos esencialmente inertes como etanol, ciclohexano, etc. El aminofenol producido se obtiene por técnicas conocidas como destilación, filtración, extracción, etc.

25 La reducción se lleva a cabo hasta que por lo menos alrededor del 50 % y habitualmente alrededor del 80 % de los grupos nitro totales en la mezcla de compuestos nitrados intermedios se ha convertido en grupos amino. La vía típica a los aminofenoles que acabamos de describir puede ser resumida así:

30 (I) nitración con un agente nitrante como mínimo, de un compuesto por lo menos de fórmula

1



5

donde R es un grupo de base hidrocarburada esencialmente saturado que contiene como mínimo 10 átomos de carbono alifáticos; a y c son independientemente un número entero de una hasta tres veces el número de núcleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que la suma de a, b y c no sea superior a las valencias no satisfechas de Ar' y Ar' es un radical aromático que contiene de 0 a 3 sustituyentes opcionales, seleccionados entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno y combinaciones de dos o más sustituyentes opcionales, con las siguientes condiciones: (a) Ar' contiene como mínimo un átomo de hidrógeno directamente unido a un átomo de carbono que forma parte de un núcleo aromático y (b) cuando Ar' es un benceno que contiene solamente un hidroxilo y un sustituyente R, este último se encuentra en posición orto o para con respecto a dicho sustituyente hidroxilo, para formar una primera mezcla de reacción que contiene un compuesto intermedio nitrado y (II) reducir por lo menos alrededor del 50 % de los grupos nitro totales en dicha primera mezcla de reacción a grupos amino.

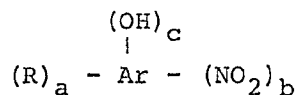
10

15

20

25

Habitualmente esto significa reducir por lo menos alrededor del 50 % de los grupos nitro a grupos amino en un compuesto o mezcla de compuestos de fórmula



30

donde R es un sustituyente de base hidrocarburada esencialmente saturado conteniendo como mínimo 10 átomos de carbono alifáticos; a, b y c son independientemente un número entero

1 de una hasta tres veces el número de núcleos aromáticos pre-
sentes en Ar, con la condición de que la suma de a, b y c no
supere las valencias no satisfechas de Ar y Ar es un radical
aromático de 0 a 3 sustituyentes opcionales, seleccionados
5 entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo infe-
rior, halógeno o combinaciones de dos o más de dichos susti-
tuyentes opcionales; con la condición de que cuando Ar es
un núcleo bencénico que contiene solamente un hidroxilo y un
sustituyente R, este último está en posición orto o para con
10 respecto a dicho sustituyente hidroxilo.

Los siguientes ejemplos describen la puesta en prácti-
ca de esta invención en algunos de sus diversos aspectos. To-
das las partes y porcentajes en los ejemplos y en otras par-
tes de la memoria y de las reivindicaciones se dan en peso y
15 análogamente, todas las temperaturas se dan en grados centí-
grados (°C), salvo expresa indicación en contrario.

EJEMPLO 1A

A una mezcla de 361,2 partes de tetrapropenil-fenol
y 270,9 partes de ácido acético glacial, a 7-17°, se añade
20 una mezcla de 90,3 partes de ácido nítrico (70-71 % de HNO₃)
y 90,3 partes de ácido acético glacial. La adición se reali-
za a lo largo de hora y media mientras la mezcla de reacción
se enfría externamente para mantenerla a 7-17°. Se retira el
baño refrigerante y la reacción se agita durante 2 horas a
25 la temperatura ambiente. Después se destila la mezcla de
reacción a 134°/35 torr y se filtra para dar el intermediario
nitrado deseado como filtrado con un contenido en nitrógeno
de 4,65 %.

EJEMPLO 1B

30 En un autoclave se introduce una mezcla de 150 partes

1 del producto de 1A y 50 partes de etanol. Esta mezcla se des-
gasifica purgando con nitrógeno y se añaden 0,75 partes de
catalizador de paladio en carbón. Se evacúa el autoclave y
se presuriza varias veces con nitrógeno y después se coloca
5 bajo una presión de hidrógeno de 100 psig (7 kg/cm² manomé-
tricos). La mezcla de reacción se mantiene a 95-100° durante
2,5 horas mientras la presión de hidrógeno varía entre 100 y
20 psig (7 y 1,4 kg/cm² manométricos). Cuando la presión de
hidrógeno desciende por debajo de 30 psig (2,1 kg/cm² manomé-
10 tricos), se ajusta de nuevo a 100 psig (7 kg/cm² manométricos).
La reacción se prosigue durante 20,5 horas, al cabo de las
cuales se abre el autoclave y se añaden otras 0,5 partes del
catalizador de paladio en carbón. Después de purgar con ni-
trógeno tres veces, el autoclave se presuriza de nuevo a 100
15 psig (7 kg/cm² manométricos), con hidrógeno y la reacción se
prosiqye durante 16,5 horas más. Se introduce en el autocla-
ve un total de 1,63 moles de hidrógeno. Se filtra la mezcla
de reacción y se destila a 130°/16 torr. Mediante una segunda
filtración se obtiene el producto con un contenido en nitró-
20 geno de 4,78 %.

EJEMPLO 2A

A una mezcla de 3685 partes de poliisobutenfenol (don-
de el sustituyente poliisobuteno contiene de 22 a 25 átomos
de carbono) y 1400 partes de esencia textil se añaden 790 par-
25 tes de ácido nítrico (70 %). La temperatura de reacción se
mantiene por debajo de 50°. Después de agitar durante unas
0,7 horas, la mezcla de reacción se vierte en 5000 partes de
hielo y se conserva durante 16 horas. La capa orgánica que
se separa, se lava dos veces con agua y después se combina con
30 1000 partes de benceno. Esta solución se destila a 170° y el

1 residuo se filtra para dar el compuesto intermedio deseado con un contenido en nitrógeno del 2,41 % y una viscosidad a 99° de 150,8 SSU.

EJEMPLO 2B

5 En una bomba de hidrogenación se carga una mezcla de 130 partes del producto de 2A, 130 partes de etanol y 0,2 partes de óxido de platino (PtO_2). La bomba se purga varias veces con hidrógeno y después se carga hasta 54 psig (3,8 kg/cm² manométricos) con hidrógeno. La bomba se hace oscilar durante 24 horas y de nuevo se carga a 70 psig (4,9 kg/cm² manométricos) con hidrógeno. Se continúa oscilando la bomba durante 98 horas más. Por destilación de la mezcla de reacción resultante a 145°/760 torr se obtiene el producto deseado.

15

EJEMPLO 2C

Una mezcla de 420 partes del producto de 2A, 326 partes de etanol y 12 partes de un catalizador comercial de níquel en kieselguhr se carga en una bomba de hidrogenación del tamaño apropiado. La bomba se presuriza a 1480 psig (104 kg/cm² manométricos) con hidrógeno y se agita durante 5,25 horas. La mezcla de reacción resultante se destila a 65°C/30 torr para dar el producto como residuo con un contenido en nitrógeno del 2,62 %.

20

EJEMPLO 2D

25 En una bomba de hidrogenación del tamaño apropiado se carga una mezcla de 105 partes del producto de 2A, 303 partes de ciclohexano y 4 partes de catalizador comercial de níquel Raney. La bomba se presuriza a 1000 psig (70 kg/cm² manométricos) con hidrógeno y se agita a unos 50° durante 30 16 horas. De nuevo se presuriza la bomba a 1100 psig (77 kg/

30

1 cm² manométricos) y se agita durante otras 24 horas. Enton-
ces se abre la bomba y la mezcla de reacción se filtra y se
vuelve a cargar en la bomba con una porción limpia de 4 par-
tes de catalizador de níquel Raney. Se presuriza la bomba a
5 1100 psig (77 kg/cm² manométricos) y se agita durante 24 ho-
ras. La mezcla de reacción resultante se destila a 95°/28
torr para dar el producto con un contenido en hidroxilo de
5,24 % y un contenido en nitrógeno de 2,25 %.

EJEMPLO 3A

10 Se prepara un fenol alquilado por reacción de fenol
con poliisobuteno con un peso molecular promedio en número
de 1000 aproximadamente (osmometría en fase de vapor), en
presencia de un catalizador de complejo de trifluoruro de
boro/fenol. Por destilación del producto así formado, prime-
15 ro a 230°/760 torr (temperatura del vapor) y después a 205°
(temperatura del vapor)/50 torr, se obtiene el fenol alqui-
lado purificado.

A una mezcla de 265 partes del alquilfenol purificado,
20 176 partes de aceite mezclado y 42 partes de nafta de petró-
leo con un punto de ebullición de 20° aproximadamente se aña-
de lentamente una mezcla de 18,4 partes de ácido nítrico con-
centrado (69-70 %) y 35 partes de agua. La mezcla de reacción
se agita durante 3 horas a unos 30-45°, se destila a 120°/20
25 torr y se filtra para dar una solución oleosa del nitrofenol
intermedio deseado.

EJEMPLO 3B

30 En un atuclave se carga bajo atmósfera de nitrógeno
una mezcla de 1500 partes de la solución producida en 3A,
642 partes de isopropanol y 7,5 partes de catalizador de níquel
en kieselguhr. Después de purgar con nitrógeno y evacuar tres

1 veces, el autoclave se presuriza a 100 psig (7 kg/cm² manomé-
tricos) con hidrógeno y se empieza a agitar. La mezcla de
reacción se mantiene a 96° durante un total de 14,5 horas
mientras se introduce un total de 1,66 moles de hidrógeno.
3 Después de purgar tres veces con nitrógeno, se filtra la mez-
cla de reacción y el filtrado se destila a 120°/18 torr. Por
filtración se obtiene el producto deseado en una solución
oleosa que contiene 0,54 % de nitrógeno.

EJEMPLO 4A

10 A una mezcla de 400 partes de poliisobutenfenol (don-
de el sustituyente poliisobuteno contiene aproximadamente
100 átomos de carbono), 125 partes de esencia textil y 266
partes de un aceite mineral diluyente a 28° se añaden lenta-
mente 22,83 partes de ácido nítrico (70 %) en 50 partes de
15 agua, durante un periodo de 0,33 horas. La mezcla se agita
a 28-34° durante 2 horas y se destila a 158°/30 torr. Por
filtración se obtiene una solución oleosa (40 %) del inter-
mediario deseado con un contenido en nitrógeno de 0,88 %.

EJEMPLO 4B

20 En una vasija de hidrogenación de tamaño apropiado se
carga una mezcla de 93 partes de la solución producida en
el Ejemplo 4A y 93 partes de una mezcla de tolueno e isopro-
panol (50:50 en peso). Se desgasifica la mezcla y se purga
con nitrógeno; se añaden 0,31 partes de un catalizador comer-
25 cial de óxido de platino (86,4 % de PtO₂). La vasija de reac-
ción se presuriza a 57 psig (4,0 kg/cm² manométricos) y se
mantiene a 50-60° durante 21 horas. Se introducen en la va-
sija de reacción un total de 0,6 moles de hidrógeno. Después
se filtra la mezcla de reacción y el filtrado se destila para
30 dar el producto deseado en una solución oleosa que contiene

1 0,44 % de nitrógeno.

EJEMPLO 5A

5 Se calienta a 60° una mezcla de 2160 partes del poliisobutenfenol del Ejemplo 4A y 1440 partes de un aceite mineral diluyente. Después se añaden a la mezcla 25 partes de paraformaldehído seguido de 15 partes de ácido clorhídrico acuoso. La mezcla se calienta a 115° durante una hora. Después de mantener durante 16 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se calienta a 160° durante una hora
10 mientras se separan 20 partes de destilado. Destilando la mezcla de reacción a 160°/15 torr se obtiene una solución oleosa del poliisobutenfenol ligado con metileno deseado.

EJEMPLO 5B

15 A 2406 partes de la solución oleosa descrita en el Ejemplo 5A y 600 partes de esencia textil se añaden 90 partes de ácido nítrico (70 %) a lo largo de hora y media. La mezcla de reacción se agita durante hora y media, se mantiene durante 63 horas a la temperatura ambiente y después se calienta durante 8 horas a 90°. Por destilación a 160°/18
20 torr se obtiene una solución oleosa del intermediario nitrado deseado que contiene 0,79 % de nitrógeno.

EJEMPLO 5C

25 En un autoclave se carga una mezcla de 800 partes de la solución oleosa del Ejemplo 5B y 720 partes de una mezcla de tolueno/isopropanol (60:40 en peso). Después de purgar con nitrógeno, se añaden 4 partes de catalizador de níquel en kieselguhr. La purga con nitrógeno se repite tres veces y el autoclave se presuriza con hidrógeno hasta 60 psig
30 (4,2 kg/cm² manométricos) a 25°. La temperatura de reacción se eleva lentamente a 196° y la presión se mantiene a 100

1 psig (7 kg/cm² manométricos) durante 5,5 horas. Después se
abre el autoclave y se añaden otras 4 partes de catalizador
de níquel en kieselguhr. Se represuriza el autoclave a 100
5 psig (7 kg/cm² manométricos) de hidrógeno y se mantiene a
96° y 100 psig (7 kg/cm² manométricos) durante 6 horas. Se
enfria el autoclave y se abre de nuevo; se añaden 0,8 par-
tes más de catalizador de óxido de platino. Después se repre-
suriza el autoclave a 90 psig (6,3 kg/cm² manométricos) con
10 hidrógeno y se mantiene a esta presión durante 8 horas más.
Se filtra la mezcla de reacción y se destila el filtrado a
150°/18 torr para dar una solución oleosa del producto con
un contenido en nitrógeno de 0,41 %.

EJEMPLO 6A

15 Se calienta durante 7 horas a 115° una mezcla de 1962
partes del poliisobutenfenol del Ejemplo 3A, 49,5 partes de
paraformaldehído, 15 partes de ácido clorhídrico acuoso y
1372 partes de aceite mineral diluyente. Después se eleva
la temperatura de reacción a 160-165° y se mantiene así du-
rante 7 horas más. Se añaden a la mezcla 400 partes de esen-
20 cia mineral y se enfria a 30°. Después se añaden lentamente
136,95 partes de ácido nítrico (70 %) en 140 partes de agua.
La mezcla de reacción se agita durante hora y media a 30-35°
y después se destila a 170°/28 torr para dar una solución
oleosa del producto intermedio que se clarifica por filtra-
25 ción.

EJEMPLO 6B

30 En una vasija de hidrogenación de tamaño apropiado
se cargan 96 partes de la solución oleosa descrita en el
Ejemplo 6A y 96 partes de una mezcla de tolueno/alcohol iso-
propílico (50:50 en peso). Después de purgar con nitrógeno,

1 se añaden 0,32 partes de catalizador de óxido de platino.
Después de purgar de nuevo la vasija de reacción, se presu-
riza a 157 psig (11,0 kg/cm² manométricos) a 25° con hidró-
5 geno. La presión de hidrógeno se mantiene entre 57 y 50 psig
(4,0 y 3,5 kg/cm² manométricos) durante 6 horas mientras la
mezcla de reacción se calienta a 50-60°. La mezcla de reac-
ción resultante se filtra y destila para dar una solución
oleosa del producto con un contenido en nitrógeno de 0,353 %.

EJEMPLO 7A

10 A una mezcla de 654 partes del poliisobutenfenol del
Ejemplo 3A y 654 partes de ácido isobutírico a 27-31° se
añaden 90 partes de ácido nítrico 16M durante un periodo de
media hora. La mezcla de reacción se mantiene a 50° duran-
te 3 horas y después a la temperatura ambiente durante 63 ho-
15 ras. Por destilación a 160°/26 torr y filtración a través
de un auxiliar de filtración se obtiene el intermediario ni-
trado deseado con un contenido en nitrógeno de 1,8 %.

EJEMPLO 7B

20 El producto nitro del Ejemplo 7A se hidrogena emplean-
do un catalizador de níquel en kieselguhr, siguiendo esen-
cialmente el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 3B.

EJEMPLO 8A

25 Se calienta a 60° hasta homogeneidad una mezcla de
4578 partes del poliisobutenfenol del Ejemplo 3A, 3052 par-
tes de aceite mineral diluyente y 725 partes de esencia tex-
til. Después de enfriar a 30°, se añaden a la mezcla 319,5
partes de ácido nítrico 16M en 600 partes de agua. Es nece-
sario enfriar para mantener la mezcla por debajo de 40°.
Después de agitar la mezcla de reacción durante 2 horas más,
30 se pasan a una segunda vasija de reacción 3710 partes. Estas

1 3710 partes se tratan con 127,82 partes adicionales de ácido
nitríco 16M en 130 partes de agua a 25-30°. La mezcla de
reacción se agita durante hora y media y después se destila
5 a 220°/30 torr. Por filtración se obtiene una solución oleo-
sa del producto intermedio.

EJEMPLO 8B

La solución oleosa del producto formado en el Ejemplo
8A se hidrogena con un catalizador de óxido de platino esen-
cialmente en la forma descrita en el Ejemplo 2B para formar
10 un diaminofenol.

EJEMPLO 9

Una mezcla de 543 partes de un dinitro-alquil(C₂₅)fe-
nol (preparado esencialmente en la forma descrita en el Ejem-
plo 8B), 543 partes de isopropánol y 200 partes de tolueno
15 se trata a 19°C con un total de 42 partes de amoniaco gaseo-
so, durante un periodo de 0,75 horas. Después la mezcla de
reacción se trata con 147 partes de H₂S gaseoso. El trata-
miento con amoniaco y con sulfuro de hidrógeno se realizan
introduciendo el gas en la mezcla agitada por debajo de su
20 superficie. El tratamiento con amoniaco se repite con 82 par-
tes de amoniaco gaseoso, seguido de un tratamiento final
con 102 partes de sulfuro de hidrógeno. Destilando la mezcla
de reacción a 40°/60 torr se obtiene un residuo que se com-
bina con 161 partes de aceite diluyente y se destila de nuevo
25 a 70°C/18 torr. Se añaden otras 161 partes de aceite diluyen-
te y 35 partes de auxiliar de filtración; por filtración de
esta mezcla se obtiene un filtrado viscoso que es una solu-
ción oleosa al 40 % del diaminofenol deseado.

30 Las nitraciones de los Ejemplos 10 a 16 se realizan
esencialmente en la forma descrita en el Ejemplo 1A, emplean

1 do los compuestos hidroxiaromáticos y las cantidades de ácido
nitrógeno indicadas en la Tabla A. La reducción de los in-
termediarios nitro en estos ejemplos se realiza utilizando
la técnica descrita en los ejemplos indicados en la Tabla A.

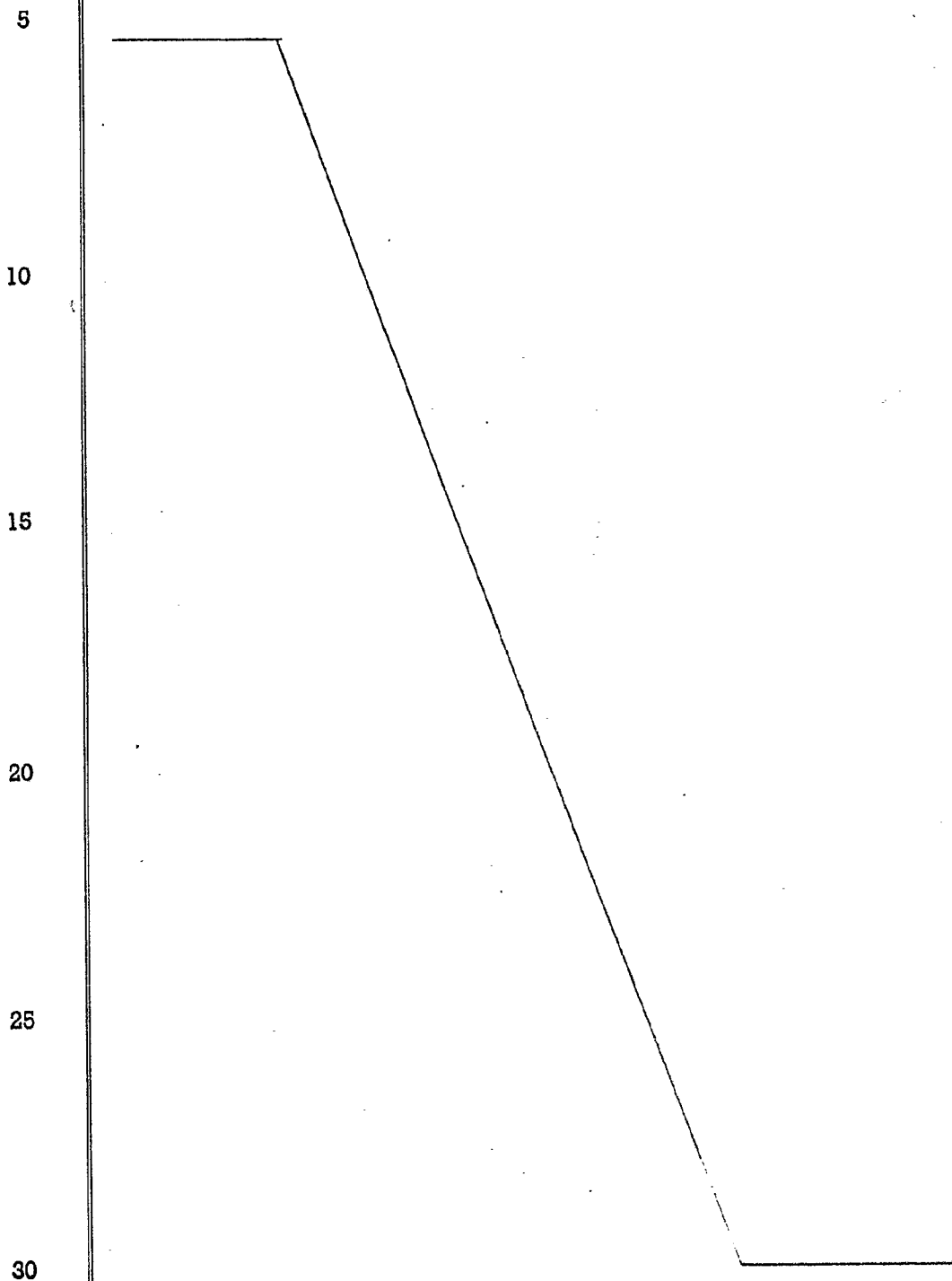


TABLA A

Ej.	Compuesto hidroxiaromático			Técnica de re- ducción ³
	Nombre	Peso mole- cular ¹	Moles HNO ₃ ²	
10	2,2'-Dipoli(isobuten)il-4,4'-dihidroxibifenilo	2506	2,2	3B
11	8-Hidroxil-2-poli(propen)il-1-azanaftaleno	900	1,0	9
12	4-Poli(isobuten)il-1-naftol	1700	1,1	3B
13	2-Poli(propen/buten-1)il-4,4'-isopropiliden-bis- fenol ⁴	3200	2,4	1B
14	4-Tetra(propen)il-2-hidroxiantraceno	-	1,0	9
15	4-Octadecil-1,3-dihidroxibenceno	-	2,2	1B
16	4-Poli(isobuten)-3-hidroxipiridina	1300	1,0	9

1 Peso molecular promedio en número por osimetría en fase de vapor.

2 Moles de HNO₃ por mol de núcleo aromático "de un solo anillo"

3 Es decir, esencialmente la misma técnica descrita en el ejemplo indicado al margen

4 La relación molar de propeno a buteno-1 en el sustituyente es 2:3

TABLA A

Compuesto hidroxiaromático			
Ej.	Nombre	Peso molecular ¹	
5	10	2,2'-Dipoli(isobuten)il-4,4'-dihidroxibifenilo	2500
	11	8-Hidroxi-?-poli(propen)il-1-azanaftaleno	900
	12	4-Poli(isobuten)il-1-naftol	1700
	13	2-Poli(propen/buten-1)il-4,4'-isopropiliden-bis-fenol ⁴	3200
10	14	4-Tetra(propen)il-2-hidroxiantraceno	-
	15	4-Octadecil-1,3-dihidroxibenceno	-
	16	4-Poli(isobuten)-3-hidroxipiridina	1300

1
Peso molecular promedio en número por osmometría en fase de vapor.

15
2
Moles de HNO₃ por mol de núcleo aromático "de un solo anillo"

3
Es decir, esencialmente la misma técnica descrita en el ejemplo ind

4
La relación molar de propeno a buteno-1 en el sustituyente es 2:3

20

25

30

TABLA A

<u>aromático</u>	<u>Peso mole- cular¹</u>	<u>Moles HNO₃²</u>	<u>Técnica de re- ducción³</u>
bifenilo	2500	2,2	3B
eno	900	1,0	9
	1700	1,1	3B
liden-bis-	3200	2,4	1B
	-	1,0	9
	-	2,2	1B
	1300	1,0	9

etría en fase de vapor.

le un solo anillo"

scrita en el ejemplo indicado al margen

el sustituyente es 2:3

1

EJEMPLO 17

A una mezcla de 1056 partes de tetrapropilfenol y 792 partes de ácido acético, enfriada a -9° , se añade una mezcla de 282 partes de ácido nítrico concentrado y 264 partes de ácido acético. La mezcla de reacción se agita a $8-27^{\circ}$ durante 5 horas; se requiere enfriamiento externo para mantener la temperatura de reacción dentro de este intervalo. La mezcla de reacción se destila a $132^{\circ}/36$ torr y el residuo se filtra para dar el intermediario nitro deseado.

5

10

EJEMPLO 17B

A una mezcla de 680 partes del intermediario descrito en el Ejemplo 17A, 340 partes de etanol desnaturalizado y 100 partes de agua se añaden rápidamente 423 partes de sulfuro sódico comercial. Se utiliza un baño refrigerante para mantener la temperatura de reacción por debajo de unos 65° . Después de agitar durante una hora aproximadamente, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4 horas. Después se pasa dióxido de carbono a través de la mezcla de reacción a $45-30^{\circ}$, durante 3 horas; se añaden a la mezcla 500 partes de nafta de petróleo y se agita durante 16 horas. Después de añadir 500 partes de tolueno, la mezcla de reacción se extrae con 500 partes de agua. Esta extracción se repite cuatro veces y los extractos acuosos combinados se extraen a su vez con una mezcla de nafta de petróleo y tolueno. Se combinan los extractos orgánicos y se destilan para dar un residuo que se combina con 409 partes de aceite mezclado. La mezcla combinada se destila después a $105^{\circ}/15$ torr para dar una solución oleosa del aminofenol deseado.

15

20

25

30

Como se ha indicado anteriormente, los aminofenoles de esta invención son útiles como aditivos en la preparación de

1 composiciones lubricantes, donde funcionan fundamentalmente
como detergentes y dispersantes. Son especialmente útiles
cuando el aceite se somete a temperaturas elevadas o a ten-
siones cíclicas como las encontradas en el funcionamiento de
5 un motor al arrancar y parar.

Las composiciones de aceites lubricantes de esta inven-
ción se basan en aceites lubricantes naturales y sintéticos
y mezclas de los mismos. Estos lubricantes comprenden los
aceites lubricantes para cárter para los motores de combustión
10 interna encendidos a chispa y encendidos a compresión, tales
como los motores de automóviles y camiones, motores diesel pa-
ra marina y ferrocarril y similares. Los líquidos de transmi-
sión automática, los lubricantes transaxiales, los lubrican-
tes de engranajes, los lubricantes para el trabajo de meta-
15 les, los fluidos hidráulicos y otras composiciones oleosas y
grasas lubricantes también pueden beneficiarse de la incorpo-
ración a las mismas de los aminofenoles de esta invención.

Entre los aceites naturales se encuentran aceites ani-
males y vegetales (v.g. aceite de castor, aceite de manteca)
20 así como aceites lubricantes minerales como aceites líquidos
de petróleo y aceites lubricantes minerales tratados con disol-
vente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico
o parafínico-nafténico mixto. También son aceites de base
útiles los aceites de viscosidad lubricante procedentes de la
25 hulla o de la pizarra. Entre los aceites lubricantes sintéti-
cos se encuentran los aceites hidrocarbureados y los aceites
hidrocarbureados halogenados con las olefinas polimerizadas o
interpolimerizadas (v.g. polibutilenos, polipropilenos, copo-
límicos de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, etc);
30 poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos), etc y sus

1 mezclas; alquilbencenos (v.g. dodecilbencenos, tetradecilben-
cenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos, etc); poli-
fenilos (v.g. bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados,
etc); éteres difenílicos alquilados y sulfuros de difenilo
5 alquilados y sus derivados, análogos u homólogos y similares.

Los homopolímeros e interpolímeros de óxido de alquile-
no y sus derivados donde los grupos hidroxilo terminales han
sido modificados por esterificación, eterificación, etc, cons-
tituyen otra clase de conocidos aceites lubricantes sintéti-
cos. Estos son ilustrados por los aceites preparados por poli-
10 merización de óxido de etileno u óxido de propileno, los éte-
res alquílicos y arílicos de estos polímeros de polioxiálqui-
leno (v.g. metil-poliisopropilenglicol-éter con un peso mo-
lecular promedio de 1000, éter difenílico de polietilengli-
col con un peso molecular de 500-1000, éter dietílico de po-
15 lipropilenglicol con un peso molecular de 1000-1500, etc) o
los ésteres monocarboxílicos y policarboxílicos de los mis-
mos, por ejemplo los ésteres de ácido acético, ésteres mixtos
de ácidos grasos C_3-C_8 o el diéster del ácido oxo C_{13} del
20 tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos
son los ésteres de ácidos dicarboxílicos (v.g. ácido ftálico,
ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuc-
cínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, áci-
do sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido
25 linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos
alquenilmalónicos, etc) con una variedad de alcoholes (v.g.
alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alco-
hol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol,
propilenglicol, etc). Son ejemplos específicos de estos éste-
30

1 ;
res el adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo),
fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de
di-isooctilo, azelato de di-isodecilo, ftalato de dioctilo,
ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-
5 etilhexílico del dímero del ácido linoleico, el éster comple-
jo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con 2 mo-
les de tetraetilenglicol y 2 moles de ácido 2-etilhexanoico
y similares.

10 Entre los ésteres útiles como aceites sintéticos tam-
bién se encuentran los preparados a partir de ácidos monocar-
boxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y poliol-éteres como neopentil
glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol,
tripentaeritritol, etc.

15 Otra clase útil de lubricantes sintéticos son los
aceites a base de silicio como los aceites de polialquil-,
poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-siloxano y los aceites
de silicato (v.g. silicato de tetraetilo, silicato de tetra-
isopropilo, silicato de tetra(2-etilhexilo), silicato de te-
tra (4-metilhexilo), silicato de tetra(p-terc-butilfenilo),
20 hexil-(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos,
poli(metilfenil)siloxanos, etc). Otros aceites lubricantes
sintéticos son los ésteres líquidos de los ácidos del fósfo-
ro (v.g. fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster
dietílico del ácido decanofosfónico, etc), tetrahidrofuranos
25 poliméricos y similares.

30 Pueden utilizarse en las composiciones lubricantes de
esta invención aceites no refinados, refinados y rerrefina-
dos, naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o más
de cualquiera de ellos) del tipo anteriormente descrito. Los
aceites no refinados son los obtenidos directamente a partir

1 de una fuente natural o sintética, sin ningún tratamiento
de purificación. Por ejemplo, un aceite de pizarra obtenido
directamente de las operaciones de retorta, un aceite de
5 petróleo obtenido directamente de la destilación primaria
o un aceite éster obtenido directamente de un proceso de es-
terificación y utilizados sin ningún otro tratamiento cons-
tituirían un aceite no refinado. Los aceites refinados son
similares a los aceites no refinados, a excepción de que han
10 sido tratados en una o más operaciones de purificación para
mejorar una o más de sus propiedades. Muchas de estas téc-
nicas de purificación son conocidas por los expertos en es-
te campo, tales como extracción con disolventes, destilación
secundaria, extracción con ácidos o bases, filtración, perco-
lación, etc. Los aceites rerrefinados se obtienen por pro-
15 cedimientos similares a los utilizados para obtener aceites
refinados, aplicados a aceites refinados que han sido ya
empleados en servicio. Estos aceites rerrefinados también
son conocidos como aceites regenerados o reprocesados y fre-
cuentemente son adicionalmente procesados por técnicas diri-
20 gidas a separar los aditivos consumidos y los productos de
descomposición del aceite.

En general, se disuelven o se dispersan establemente
alrededor de 0,05 a 30 partes en peso, habitualmente alre-
dedor de 0,1 a 15 partes, de por lo menos un aminofenol de
25 esta invención en 100 partes de aceite para producir un lu-
bricante satisfactorio. La invención también considera el
uso de otros aditivos en combinación con la composición de
la misma. Estos aditivos son, por ejemplo, detergentes auxi-
liares y dispersantes del tipo productor de cenizas o sin
30 cenizas, agentes inhibidores de la oxidación, agentes depre-

1 sores del punto de fluidez, agentes para presiones extremas,
estabilizantes de color y agentes antiespumantes.

5 Los aminofenoles de esta invención también pueden
utilizarse en los combustibles donde funcionan como dispersan-
tes detergentes, antioxidantes y agentes anticorrosivos. Las
composiciones combustibles de esta invención contienen ha-
bitualmente una proporción mayoritaria de un combustible nor-
malmente líquido, tal como un destilado hidrocarbonado del
petróleo (v.g. gasolina para motores definida por la especi-
10 ficación ASTM D-439-73 y combustible diesel o fuel-oil defi-
nido por la especificación ASTM D-396). Las composiciones
combustibles normalmente líquidas que contienen materiales
no hidrocarbonados como alcoholes, éteres, compuestos nitra-
dos orgánicos y similares (v.g. metanol, etanol, éter dietí-
15 lico, éter metiletílico, nitrometano) también se encuentran
dentro de los límites de esta invención así como los combus-
tibles líquidos derivados de fuentes vegetales o minerales
como maíz, alfalfa, pizarra y hulla. Los combustibles nor-
malmente líquidos que son mezclas de uno o más combustibles
20 hidrocarbonosos y uno o más materiales no hidrocarbonosos
también se consideran aquí. Son ejemplos de estas mezclas
las combinaciones de gasolina y etanol, combustible diesel y
éter, gasolina y nitrometano, etc. Es especialmente preferi-
da la gasolina, es decir, una mezcla de hidrocarburos con un
25 punto de ebullición ASTM de 60°C al punto de destilación del
10 % y de 205°C al punto de destilación del 90 %.

30 En general, estas composiciones combustibles contienen
una cantidad de por lo menos un aminofenol de esta invención
suficiente para comunicar propiedades antioxidantes y/o dis-
persantes y detergentes al combustible; habitualmente esta

1 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 peso de combustible. Las composiciones combus-
5 tibles a base de gasolina preferidas presentan generalmente
excelentes propiedades de dispersión de los lodos del aceite
del motor y de detergencia. Además, resisten a la oxidación.

Las composiciones combustibles de esta invención pue-
den contener, además de las composiciones de la invención,
otros aditivos que son muy conocidos por los expertos en
10 esta técnica. Entre estos pueden citarse los agentes antide-
tonantes como los compuestos de tetraalquilplomo, los seques-
tradores de plomo como los haloalcanos (v.g. dicloruro de
etileno y dibromuro de etileno), preventores o modificadores
de los depósitos como fosfatos de triarilo, colorantes, mejo-
15 radores del índice de cetano, antioxidantes como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, inhibidores del orín, como ácidos y anhídri-
dos succínicos alquilados, agentes bacteriostáticos, inhibi-
dores de la goma, desactivantes de los metales, demulgentes,
lubricantes del cilindro superior, agentes anticongelantes
20 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 monool o poliol y un agente acilante del tipo
de ácido monocarboxílico o policarboxílico de alto peso mole-
cular conteniendo como mínimo 30 átomos de carbono en el ra-
dical acilo. Estos ésteres son muy conocidos por los exper-
tos en la técnica. Véase, por ejemplo, la patente francesa
30 1.396.645, las patentes británicas 981.850 y 1.055.337 y las

1 patentes 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, 3.708.522 y la memoria de la patente
5 británica 1.306.529. Estas patentes son expresamente incor-
poradas aquí por referencia por su descripción de ésteres
adecuados y métodos para su preparación. En general, la re-
lación 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 de la
10 composición de esta invención por cada parte de dispersante:
sin cenizas.

Todavía en otra realización de esta invención, los
aminofenoles del mismo pueden combinarse con productos de
condensación de Mannich, formados a partir de fenoles sus-
15 tituidos, aldehidos, poliaminas y aminopiridinas para prepa-
rar aditivos para lubricantes y/o combustibles. Estos produc-
tos de condensación están descritos en las patentes estadouni-
denses 3.649.659, 3.558.743, 3.539.633, 3.704.308 y
3.725.277.

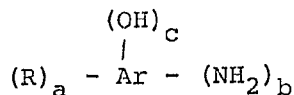
20 Los aminofenoles de esta invención pueden agregarse di-
rectamente al combustible o al aceite lubricante para formar
las composiciones combustibles y lubricantes de esta inven-
ción o pueden diluirse por lo menos con un disolvente/dilu-
yente orgánico normalmente líquido y sustancialmente inerte,
25 tal como un aceite mineral, xileno o un combustible normalmen-
te líquido como los descritos anteriormente, para formar un
paquete aditivo que después se agrega al combustible o al
aceite lubricante en cantidades suficientes para formar la
composición combustible y lubricante de la invención aquí
30 descrita. Estos concentrados generalmente contienen alrededor

1 de 30 a 90 % de la composición de esta invención y además
pueden contener cualquiera de los aditivos convencionales
antes descritos, especialmente los dispersantes sin cenizas
ya descritos, en las proporciones mencionadas. El resto del
5 concentrado es el disolvente/diluyente.

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

REIVINDICACIONES

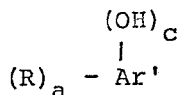
1. Un procedimiento para la preparación de un aditivo
10 aminofenólico de fórmula:



donde R es un sustituyente de base hidrocarburada, esencial-
mente saturado, que contiene como mínimo 10 átomos de carbo-
15 no alifáticos; a, b y c son cada uno de ellos independiente-
mente un número entero de una a tres veces el número de nú-
cleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que
la suma de a, b y c no es superior a las valencias no satis-
fechas de Ar y Ar es un radical aromático que contiene de
20 0 a 3 sustituyentes opcionales, seleccionados entre el grupo
formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro, ha-
lógeno o combinaciones de dos o más de dichos sustituyentes
opcionales; con la condición de que, cuando Ar es un núcleo
25 bencénico que contiene solamente un grupo hidroxilo y un sus-
tituyente R, el sustituyente R se encuentra en la posición
orto o para con respecto a dicho sustituyente hidroxilo; cu-
yo procedimiento consiste en:

(I) nitrar por lo menos con un agente nitrante un com-
puesto por lo menos de fórmula:

30



5 donde R, a y c son los definidos anteriormente, con la condición de que la suma de a y c no sea superior al número de valencias no satisfechas de Ar' y Ar' es Ar, con las condiciones de que (a) Ar' contiene por lo menos un átomo de hidrógeno directamente unido a un átomo de carbono que forma parte de un núcleo aromático y (b) cuando Ar es un núcleo bencénico conteniendo solamente un grupo hidroxilo y un sustituyente R, el sustituyente R se encuentra en posición orto o para con respecto a dicho sustituyente hidroxilo, para formar una primera mezcla de reacción que contiene un intermediario nitro y

10 (II) reducir por lo menos alrededor del 50 % de los grupos nitro contenidos en dicha primera mezcla de reacción a grupos amino.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R contiene por término medio hasta unos 400 átomos de carbono alifático.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde Ar' contiene por lo menos un átomo de hidrógeno directamente unido a un átomo de carbono de un anillo aromático, estando alejado dicho átomo de carbono por un número impar de átomos de carbono de un carbono aromático que contenga un grupo hidroxilo.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde R contiene por término medio hasta unos 300 átomos de carbono.

30 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde R contiene por término medio alrededor de 30 átomos de car-

1 bono como mínimo y deriva de olefinas C₂₋₁₀ homopolimeriza-
das o interpolimerizadas.

5 6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde
dichas olefinas C₂₋₁₀ están seleccionadas entre el grupo
formado por 1-olefinas C₂₋₁₀ y mezclas de las mismas.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde
dichas 1-olefinas están seleccionadas entre el grupo forma-
do por etileno, propileno, butilenos y mezclas de los
mismos.

10 8. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde
R es un sustituyente puramente hidrocarbílico.

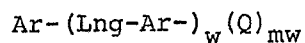
9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde
R es alquilo o alquenilo.

15 10. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde
Ar' es un núcleo bencénico.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
Ar contiene dos o más núcleos aromáticos polinucleares, li-
gados y/o fusionados.

20 12. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde
Ar es un núcleo de naftaleno.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde
el núcleo aromático Ar corresponde a la fórmula



25 donde Ar es un núcleo de un solo anillo o de anillos fusio-
nados, de 4 a 10 átomos de carbono, con la condición de que
hay como mínimo tres valencias no satisfechas en el total
de todos los grupos ar, w es un número entero de 1 a 20,
cada grupo Lng es un ligando de puenteo individualmente se-
leccionado entre el grupo formado por enlaces sencillos car-
30 bono-carbono, ligandos éter, ligandos sulfuro, ligandos po-

1 lisulfuro de 2 a 6 átomos de azufre, ligandos sulfinilo,
 ligandos sulfonilo, ligandos alquileo inferior, ligandos
 dialquil(inferior)metileno, ligandos alquilen(inferior)éter,
5 ligandos alquilen(inferior)sulfuro, ligandos alquilen(infe-
 rior)polisulfuro, ligandos amino y mezclas de estos ligan-
 dos de puenteo; Q es un grupo alquilo inferior, un grupo
 alcoxi inferior, un grupo nitro o un átomo de halógeno y
 m es 0 a 3.

10 14. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
 Ar es un núcleo bencénico de 0 a 3 de dichos sustituyentes
 opcionales y a, b y c son cada uno de ellos 1.

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde
 R es un sustituyente con un promedio de unos 30 átomos de
 carbono alifáticos como mínimo y deriva de 1-olefinas C₂₋₁₀
 homopolimerizadas o interpolimerizadas.

20 16. Un procedimiento según la Reivindicación 15, don-
 de dichas 1-olefinas están seleccionadas entre el grupo
 formado por etileno, propileno, butilenos y mezclas de los
 mismos.

25 17. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
 tes reivindicaciones, donde el agente nitrante es ácido ní-
 trico.

30 18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, don-
 de el intermediario nitro es reducido por hidrógeno en presen-
 cia de un catalizador metálico de hidrogenación.

 19. 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 UNA ADITIVO AMINOFE
NOLICO.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y cinco
páginas mecanografiadas.

5 Madrid, 13 de Octubre de 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30