



ESPAÑA

① ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	452.360	
	13-10-76	

**PATENTE DE INVENCION**

⑳ PRIORIDADES:		
㉑ NUMERO	㉒ FECHA	㉓ PAIS
676.172 622.358	12-4-76 14-10-75	Estados Unidos Estados Unidos

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

⑤④ TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ADITIVO AMINOFENOLICO

⑦① SOLICITANTE (S)

THE LUBRIZOL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Cleveland, Ohio 44117, Estados Unidos

⑦② INVENTOR (ES)

Richard Michael Lange, estadounidense

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU



1 índices de viscosidad.

5 En las patentes estadounidenses 2.502.708 y 2.571.092 se describe la nitración y subsiguiente hidrogenación a una amina del cardanol. Se dice que este aminocardanol es útil como antioxidante para aceites minerales, grasas y aceites de petróleo. Se indica que el cardanol, también conocido por anacardol, es una mezcla de 3-pentadecilfenol, 3-(8'-pentadecenil)fenol, 3-(8':11'-pentadecadienil)fenol y 3-(8:11:14'-pentadecatrienil)fenol. Las fórmulas presentadas en las patentes 2.502.708 y 2.571.092 así como en la literatura química (véase el Dictionary of Organic Compounds, Vol. 1, Oxford University Press, N.Y., 1965, pág. 229) indican que el sustituyente C<sub>15</sub> en el cardanol se encuentra en posición meta con respecto al grupo hidroxilo.

15 La patente estadounidense 2.859.251 describe la alquilación de los 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 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 indica si los grupos alquilo en la mezcla producida están unidos a átomos de carbono, nitrógeno y/u oxígeno.

20 (3) Antecedentes generales

25 Desde hace varias décadas se conoce la mejora de 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 aditivos. Todavía en estos días de creciente escasez de materiales, aumento continuo de los precios de los equipos de re-

30

1        puesto, crecientes costes de los combustibles y lubricantes  
y conciencia ambiental, continúa la búsqueda de otros nuevos  
y eficaces aditivos para lubricantes y combustibles.

(4) Objetivos

5        Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporci-  
onar nuevas composiciones aditivas que comuniquen propiedades  
útiles y deseables a los lubricantes a base de aceite y a  
los combustibles normalmente líquidos que contienen dichas  
composiciones aditivas.

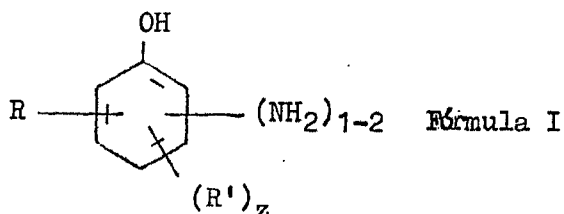
10       Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos  
concentrados, lubricantes y combustibles que contienen los  
aminofenoles de esta invención.

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

15

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a aminofenoles de fórmula



25

donde R es un sustituyente hidrocarbílico esencialmente sa-  
turado, que contiene por término medio alrededor de 30 a  
750 átomos de carbono alifáticos; R' es un sustituyente se-  
leccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, al-  
coxilo inferior, nitro y halógeno y z es 0 ó 1.

30

Los lubricantes a base de aceites de viscosidad lubri-  
cante, combustibles normalmente líquidos y concentrados adi-  
tivos que contienen los aminofenoles antes descritos también  
constituyen realizaciones de esta invención.



1

cada 15 enlaces sencillos carbono-carbono.

Son ejemplos específicos de los grupos R hidrocarbúlicos esencialmente saturados los siguientes:

5

un grupo deca(propileno)

un grupo trideca(isobuteno)

un grupo tetracontanilo

un grupo henpentacontanilo

10

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

una mezcla de grupos poli(propileno/1-hexeno) de unos 80 a 150 átomos de carbono

15

una mezcla de grupos poli(isobuteno) de 40 a 52 átomos de carbono

una mezcla de grupos poli(isobuteno) con un promedio de 50 a 75 átomos de carbono.

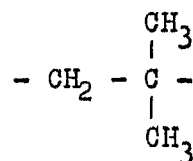
20

Una fuente preferida del grupo R son los polibutenos, especialmente los poli(isobutenos), obtenidos por polimerización de una corriente de refinería C<sub>4</sub> con un contenido en buteno del 35 al 75 % en peso y un contenido en isobuteno del 15 al 60 % en peso, en presencia de un catalizador ácido de Lewis como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro.

25

Estos polibutenos contienen predominantemente (más del 80 % de las unidades periódicas totales) de unidades periódicas de isobuteno de la siguiente configuración

30

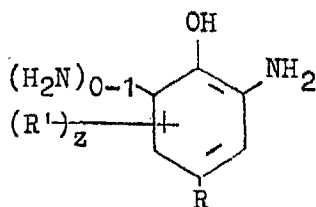


1           La unión del grupo hidrocarbilo R al radical aromáti-  
co Ar de los aminofenoles de esta invención puede realizarse  
por diversas técnicas muy conocidas por los expertos en es-  
te campo. Una técnica especialmente adecuada es la reacción  
5           de Friedel-Crafts, donde una olefina (v.g. un polímero que  
contiene un enlace olefínico) o un análogo halogenado o hi-  
drohalogenado 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 éte-  
res, fenoles, fluoruro de hidrógeno, etc, cloruro de alumi-  
10           nio, bromuro de aluminio, dicloruro de cinc, etc). Los mé-  
todos y las condiciones para llevar a cabo estas reacciones  
son muy conocidos por los expertos en la técnica. Véase,  
por ejemplo, la discusión en el artículo titulado "Alkyla-  
15           tion of Phenols" in Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical  
Technology", Segunda Edición, Vol. 1, págs. 894-895,  
Interscience Publishers, división de John Wiley and Company,  
N.Y., 1963. Otras técnicas igualmente apropiadas y convenien-  
tes para unir el grupo R de base hidrocarburada al radical  
aromático Ar resultarán evidentes a los expertos.

Los aminofenoles de esta invención pueden contener  
opcionalmente un sustituyente inferior, R', seleccionado en-  
tre el grupo formado por alquilo inferior (es decir, alqui-  
los de hasta 7 átomos de carbono), alcoxilo inferior, nitro  
25           y halógeno. Cuando estos grupos R' están presentes, z en  
la Fórmula I es 1. Habitualmente, sin embargo, están ausen-  
tes y z es 0.

En una realización, los aminofenoles de esta invención  
30           tienen el grupo amino en posición orto y el grupo R en posi-  
ción para con respecto al grupo hidroxilo fenólico. Este

1 subgénero de aminofenoles puede ser representado por la fórmula:



Fórmula II

10 donde R deriva de 1-olefinas  $\text{C}_{2-10}$  homopolimerizadas o interpolimerizadas y contiene por término medio alrededor de 30 a 750 átomos de carbono alifáticos; R' está seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno y z es 0 ó 1, con la condición de que cuando solamente hay un grupo amino en posición orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico, entonces R', si está presente, puede estar en posición orto con respecto a dicho grupo hidroxilo. En esta realización, R contiene frecuentemente un promedio de 50 átomos de carbono alifáticos como mínimo y se obtiene a partir de homopolímeros e interpolímeros de etileno, propileno, butenos y mezclas de los mismos. Los grupos R derivados de isobuteno polimerizado son típicos.

15 En una realización de este invento especialmente preferido en la actualidad, comprendida dentro de la realización representada por la fórmula II, R' es nitro, z es 0 ó 1 con la condición de que, si z es 0, entonces solamente hay un grupo amino en posición orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico y el grupo R' es también orto con respecto a dicho grupo hidroxilo. En esta realización especialmente preferida, son aplicables las preferencias antes descritas para

20

25

30

1 R.

5 Los aminofenoles de esta invención se preparan convenientemente alquilando un fenol con un agente alquilante olefínico para formar un fenol alquilado. Este fenol alquilado se nitra para formar un nitrofenol intermedio que se convierte en el aminofenol deseado por reducción de por lo menos algunos de los grupos nitro a grupos amino.

10 Las técnicas para la alquilación de fenoles son muy conocidas por los expertos en este campo, como demuestra el artículo antes indicado en la obra de Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology". Las técnicas para la nitración de fenoles también son conocidas. Véase, por ejemplo, en Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Segunda Edición, Vol. 13, el artículo titulado "Nitrophenols", pág. 888 y siguientes, así como los tratados "Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation" por P.B.D. De La Mare y J.H. Ridd, N.Y. Academic Press, 1959; "Nitration and Aromatic Reactivity", por J.G. Hogget, Londres, Cambridge University Press, 1961; y "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups", Henry Feuer, Editor, Interscience Publishers, N.Y., 1969.

25 Los fenoles pueden ser nitrados con ácido nítrico, mezclas de ácido nítrico con ácidos como ácido sulfúrico o trifluoruro de boro, tetróxido de nitrógeno, tetrafluoroboratos de nitronio y nitratos de acilo. En general, un reactivo nitrante conveniente es el ácido nítrico a una concentración, de, por ejemplo, alrededor de 30-90 %. Los diluyentes y disolventes líquidos esencialmente inertes, como ácido acético o butírico, pueden ayudar a realizar la reacción mejorando el

30

1 contacto entre los reactivos.

Las condiciones y concentraciones para la nitración de fenoles son muy conocidas en la técnica. Por ejemplo, la reacción puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre  
5 -15°C y 150°C aproximadamente. Habitualmente la nitración se lleva a cabo convenientemente entre unos 25 y unos 75°C.

En general, de acuerdo con el agente nitrante particular, se emplean alrededor de 0,5 a 4 moles de agente nitrante por cada mol de fenol intermedio que ha de ser nitrado. Cuando se utiliza ácido nítrico como agente nitrante, habitualmente se emplea alrededor de 1,0 a 3,0 moles por mol del fenol intermedio. Puede emplearse hasta un exceso 5 molar de agente nitrante (por mol de fenol intermedio) cuando se desea desplazar la reacción hacia la derecha o efectuarla rápidamente.  
10  
15

La nitración de un fenol intermedio generalmente dura de 0,25 a 24 horas, aunque puede ser conveniente hacer reaccionar la mezcla de nitración durante periodos más prolongados, por ejemplo de 96 horas.

La reducción de los compuestos nitro aromáticos a las correspondientes aminas también es conocida. Véase, por ejemplo, el artículo titulado "Amination by Reduction" en Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Segunda Edición, Vol. 2, págs. 76-99. En general, estas reducciones pueden efectuarse, por ejemplo, con hidrógeno, monóxido de carbono o hidrazina (o mezclas de los mismos), en presencia de catalizadores metálicos como paladio, platino y sus óxidos, níquel, cromito de cobre, etc. En estas reducciones catalizadas pueden utilizarse cocatalizadores como hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos o aminas (incluidos los  
20  
25  
30

1 aminofenoles).

La reducción también puede efectuarse empleando metales reductores en presencia de ácido, como ácido clorhídrico. Los metales reductores típicos son cinc, hierro y estaño; también pueden emplearse sales de estos metales.

Los grupos nitro también pueden ser reducidos mediante la reacción de Zinin, que está descrita en "Organic Reactions", Vol. 20, John Wiley & Sons, N.Y., 1973, pág. 455 y siguientes. En general, la reacción de Zinin implica la reducción de un grupo nitro con compuestos de azufre divalente negativo, tales como sulfuros, polisulfuros e hidrosulfuros de metales alcalinos.

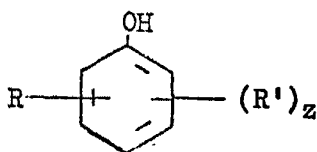
Los grupos nitro pueden ser reducidos por acción electrofítica; véase, por ejemplo, el artículo de "Amination by Reduction", antes citado.

Típicamente los aminofenoles de esta invención se obtienen por reducción de nitrofenoles con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico, como se ha descrito antes. Esta reducción se lleva a cabo generalmente a temperaturas de unos 15 a 250°C, típicamente alrededor de 50 a 150°C y unas presiones de hidrógeno de 0-2000 psig (0-141 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), normalmente alrededor de 50-250 psig (35-175 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). El tiempo de reacción para la reducción habitualmente varía entre 0,5 y 50 horas aproximadamente. Pueden utilizarse para facilitar la reacción diluyentes y disolventes líquidos orgánicos, esencialmente inertes, como etanol, ciclohexano, etc. Los aminofenoles pueden ser aislados de la mezcla de reacción de reducción por técnicas conocidas como destilación, filtración, extracción, etc. Sin

1 embargo, se sobreentiende que no es necesario obtener los  
aminofenoles en estado puro para que sean útiles. Por ejem-  
plo, la presencia de ciertos intermediarios nitrofenólicos  
5 no reducidos en los aminofenoles no impide que los aminofeno-  
les sean ventajosamente utilizados como aditivos para lubri-  
cantes y combustibles. Análogamente, la presencia de disol-  
ventes de reacción y diluyentes no destruye la utilidad del  
aminofenol. En general, cualquier material en la mezcla de  
10 reacción que no pueda ser fácilmente eliminado por técnicas  
convencionales de destilación y/o filtración no será separa-  
do por razones económicas.

La reducción se lleva a cabo hasta que por lo menos  
alrededor del 50 %, habitualmente alrededor del 80 %, de los  
15 grupos nitro presentes en la mezcla nitrada intermedia se  
convierten en grupos amino. La vía típica a los aminofenoles  
de esta invención que acabamos de describir puede ser resumi-  
da así:

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



25 donde R es un grupo hidrocarbilo esencialmente saturado, de  
unos 30 a unos 750 átomos de carbono alifáticos; R' es un sus-  
tituyente seleccionado entre el grupo formado por alquilo in-  
ferior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno; z es 0 ó 1; pa-  
ra formar una primera mezcla de reacción que contiene un in-  
30 termediario nitro y

(II) reducir por lo menos alrededor del 50 % de los

1 grupos nitro de dicha primera mezcla de reacción a grupos amino. Habitualmente el agente nitrante es ácido nítrico y la reducción se lleva a cabo con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico de hidrogenación.

5 Los siguientes ejemplos describen la puesta en práctica de esta invención en algunos de sus varios aspectos. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos y en otras partes de la memoria y reivindicaciones se dan en peso y, análogamente, todas las temperaturas se dan en grados centígrados (°C), salvo indicación expresa en contrario.

#### EJEMPLO 1A

15 A una mezcla de 361,2 partes de un deca(propileno)fenol y 270,9 partes de ácido acético glacial, a 7-17°, se añade una mezcla de 90,3 partes de ácido nítrico (70-71 % de HNO<sub>3</sub>) y 90,3 partes de ácido acético glacial. La adición se realiza 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 mezcla de reacción se agita durante 20 2 horas a la temperatura ambiente. Después se destila la mezcla de reacción a 134°/35 torr y se filtra para dar el intermediario nitrado deseado en forma de filtrado con un contenido en nitrógeno de 4,65 %.

#### EJEMPLO 1B

25 Se introduce en un autoclave una mezcla de 150 partes del producto de 1A y 50 partes de etanol. Esta mezcla se desgasifica purgándola con nitrógeno y se añaden 0,75 partes de catalizador de paladio en carbón. Se evacúa el autoclave y se presuriza con nitrógeno varias veces y después se coloca 30 bajo una presión de hidrógeno de 100 psig (7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). La mezcla de reacción se mantiene a 95-100° durante

1 2,5 horas mientras la presión de hidrógeno varía entre 100  
y 20 psig (7 y 1,4 kg/cm<sup>2</sup>). Cuando la presión de hidrógeno  
desciende por debajo de 30 psig (2,1 kg/cm<sup>2</sup>), se ajusta de  
nuevo a 100 psig (7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). La reacción se  
5 prosigue durante 20,5 horas, al cabo de las cuales se abre  
el autoclave y se añaden otras 0,5 partes de catalizador de  
paladio en carbón. Después de purgar tres veces con nitróge-  
no, el autoclave se presuriza de nuevo a 100 psig (7 kg/cm<sup>2</sup>  
manométricos) con hidrógeno y se prosigue la reacción durante  
10 16,5 horas más. Se introducen en el autoclave un total de  
2,0 moles de hidrógeno. Se filtra la mezcla de reacción y se  
destila a 130°/16 torr. Mediante una segunda filtración se  
obtiene el aminofenol en forma de filtrado que es predomi-  
nantemente un producto monoamínico cuyo grupo amino se encuen-  
15 tra en posición orto con respecto al grupo hidroxilo y el  
sustituyente deca(propileno) se encuentra en posición para  
con respecto al grupo hidroxilo.

EJEMPLO 2A

20 A una mezcla de 3685 partes de un polibuten-fenol (don-  
de el sustituyente polibuteno contiene de 40 a 45 átomos de  
carbono) y 1400 partes de esencia textil se añaden 790 partes  
de ácido nítrico (70 %). La temperatura de reacción se man-  
tiene por debajo de 50°. Después de agitar durante 0,7 horas  
aproximadamente, la mezcla de reacción se vierte en 5000 par-  
25 tes de hielo y se conserva durante 16 horas. La capa orgáni-  
ca que se separa se lava dos veces con agua y después se com-  
bina con 1000 partes de benceno. Esta solución se destila a  
170° y el residuo se filtra para dar el intermediario deseca-  
do en forma de filtrado.

30

EJEMPLO 2B

1 Se carga en una bomba de hidrogenación una mezcla de  
130 partes del producto de 2A, 130 partes de etanol y 0,2 par-  
tes de óxido de platino (86,4 % de PtO<sub>2</sub>). La bomba se purga  
5 varias veces con hidrógeno y después se carga hasta 54 psig  
(3,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) con hidrógeno. La bomba se hace  
oscilar durante 24 horas y de nuevo se carga hasta 70 psig  
(4,9 kg/cm<sup>2</sup>) con hidrógeno. Se continúa oscilando durante  
98 horas más. Por destilación de la mezcla de reacción resul-  
10 tante a 145°/760 torr, se obtiene el producto aminofenólico  
deseado en forma de residuo semisólido.

EJEMPLO 2C

15 Una mezcla de 420 partes del producto de 2A, 326 partes  
de etanol y 12 partes de catalizador comercial de níquel  
en kieselguhr se carga en una bomba de hidrogenación del ta-  
maño apropiado. La bomba se presuriza a 1480 psig (104 kg/  
cm<sup>2</sup> manométricos) con hidrógeno y se agita durante 5,25 ho-  
ras. La mezcla de reacción resultante se destila a 65°/30  
torr para dar el producto aminofenólico en forma de residuo  
20 semisólido.

EJEMPLO 2D

25 Se carga en una bomba de hidrogenación de tamaño apro-  
piado una mezcla de 105 partes del producto de 2A, 303 par-  
tes de ciclohexano y 4 partes de catalizador comercial de ní-  
quel Raney. La bomba se presuriza a 1000 psig (70 kg/cm<sup>2</sup>) con  
hidrógeno y se agita a unos 50° durante 16 horas. De nuevo  
se presuriza la bomba a 1100 psig (77 kg/cm<sup>2</sup>) y se agita du-  
rante otras 24 horas. Después se abre la bomba y la mezcla  
de reacción se filtra y se carga de nuevo en la bomba con  
30 una porción limpia de 4 partes de catalizador de níquel

1 Raney. Se presuriza la bomba a 1100 psig (77 kg/cm<sup>2</sup>) y se  
agita durante 24 horas. La mezcla de reacción resultante se  
destila a 95°/28 torr para dar el producto aminofenólico  
en forma de residuo semisólido.

5 EJEMPLO 3A

Se prepara un fenol alquilado por reacción de fenol  
con polibuteno de un peso molecular promedio en número de  
aproximadamente 1000 (osmometría en fase de vapor), en pre-  
sencia de un catalizador complejo de trifluoruro de boro-  
10 fenol. Por destilación del producto así formado, primero a  
230°/760 torr y después a 205°/50 torr (temperaturas del  
vapor), se obtiene el fenol alquilado deseado.

A una mezcla de 265 partes del fenol alquilado, 176 par-  
tes de aceite mezclado y 42 partes de una nafta de petróleo  
15 con un punto de ebullición de aproximadamente 20°, se añade  
lentamente una mezcla de 18,4 partes de ácido nítrico con-  
centrado (69-70 %) y 35 partes de agua. La mezcla de reac-  
ción se agita durante 3 horas a unos 30-45°, se destila a  
20 120°/20 torr y se filtra para dar como filtrado una solución  
oleosa del nitrofenol intermedio deseado.

EJEMPLO 3B

En un autoclave 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 ní-  
quel en kieselguhr. Después de purgar y evacuar tres veces  
25 con nitrógeno, el autoclave se presuriza a 100 psig (7 kg/cm<sup>2</sup>  
manométricos) con hidrógeno y se empieza a agitar. La mezcla  
de reacción se mantiene a 96° durante un total de 14,5 ho-  
ras mientras se introduce en la misma un total de 1,66 mo-  
30 les de hidrógeno. Después de purgar tres veces con nitróge-

1 no, la mezcla de reacción se filtra y se destila el filtrado a 120°/18 torr. Por filtración se obtiene el aminofenol deseado en solución oleosa.

EJEMPLO 4A

5 A una mezcla de 400 partes de polibutenfenol (donde el sustituyente polibuteno contiene aproximadamente 100 átomos de carbono), 125 partes de esencia textil y 266 partes de un aceite mineral diluyente a 28° se añaden lentamente 22,83 partes de ácido nítrico (70 %) en 50 partes de agua, durante  
10 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 nitrofenol intermedio deseado con un contenido en nitrógeno de 0,88 %.

EJEMPLO 4B

15 Una mezcla de 93 partes de la solución producida en el Ejemplo 4A y 93 partes de una mezcla de tolueno e isopropanol (50/50 en peso) se carga en una vasija de hidrogenación de tamaño apropiado. La mezcla se desgasifica y se purga con nitrógeno; se añaden 0,31 partes de un catalizador comercial  
20 de óxido de platino (86,4 % de PtO<sub>2</sub>). La vasija de reacción se presuriza a 57 psig (4,0 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y se mantiene a 50-60° durante 21 horas. Se introduce en la vasija de reacción un total de 0,6 moles de hidrógeno. Después se filtra  
25 la mezcla de reacción y el filtrado se destila para dar el aminofenol deseado en solución oleosa que contiene 0,44 % de nitrógeno.

EJEMPLO 5A

30 A una mezcla de 654 partes del polibutenfenol del Ejemplo 3A y 654 partes de ácido isobutírico a 27-31° se añaden 90 partes de ácido nítrico 16 M, durante un periodo de media

1 hora. La mezcla de reacción se mantiene a 50° durante 3 ho-  
ras y después se almacena a la temperatura ambiente durante  
63 horas. Destilando a 160°/26 torr y filtrando a través de  
5 un auxiliar de filtración se obtiene el intermediario dini-  
tro deseado.

EJEMPLO 5B

Una mezcla de 600 partes del producto de 5A, 257 par-  
tes de isopropanol y 3,0 partes de catalizador de níquel en  
kieselguhr se carga en un autoclave bajo atmósfera de nitró-  
10 geno. Después de purgar y evacuar tres veces con nitrógeno,  
el autoclave se presuriza a 100 psig (7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos)  
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 en la misma un total de 1,66 moles de hidróge-  
15 no. Después de purgar tres veces con nitrógeno, la mezcla  
de reacción se filtra y el filtrado se destila a 120°/18 torr.  
Por filtración se obtiene el producto deseado en solución  
oleosa.

20 Como se ha indicado anteriormente, los aminofenoles  
de esta invención son útiles como aditivos en las composi-  
ciones lubricantes, donde funcionan fundamentalmente como  
detergentes y dispersantes. Son especialmente útiles cuando  
el aceite se somete a altas temperaturas o a tensiones cícli-  
cas como las encontradas en el funcionamiento de un motor  
25 que se pone en marcha y se para.

Las composiciones de aceites lubricantes de esta inven-  
ción se basan en aceites lubricantes naturales y sintéticos  
y mezclas de los mismos. Entre estos lubricantes se encuen-  
tran los aceites lubricantes para cárter para los motores de  
30 combustión interna encendidos a chispa y encendidos por com-

1 presión, tales como los motores para automóviles y camiones,  
motores diesel para marina y ferrocarril y similares. Los  
flúidos de transmisión automática, los lubricantes transaxia-  
les, los lubricantes para engranajes, los lubricantes para  
5 el trabajo de metales, los flúidos hidráulicos y otras compo-  
siciones lubricantes de aceites y grasas también pueden be-  
neficiarse de la incorporación a los mismos de los aminofe-  
noles de esta invención.

10 Entre los aceites naturales se encuentran los acei-  
tes animales y vegetales (v.g. aceite de castor, aceite de  
manteca) así como los aceites lubricantes minerales como los  
aceites líquidos de petróleo y los aceites lubricantes mine-  
rales tratados con disolvente o tratados con ácido de los  
tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto.  
15 También son aceites de base útiles los aceites de viscosidad  
lubricante derivados de la hulla o de la pizarra. Entre los  
aceites lubricantes sintéticos se encuentran los aceites hi-  
drocarbonados y los aceites hidrocarbonados halogenados como  
las olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (v.g. poli-  
20 butilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobuti-  
leno, polibutilenos clorados, etc.); poli(1-hexenos), poli-  
(1-octenos), poli(1-decenos), etc. y mezclas de los mismos;  
alquilbencenos (v.g. dodecilbencenos, tetradecilbencenos,  
dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos, etc.); polifenilos  
25 (v.g. bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados, etc.);  
éteres difenílicos alquilados y sulfuros de difenilo alquila-  
dos y sus derivados, análogos y homólogos y similares.

30 Los homopolímeros e interpolímeros de óxido de alqui-  
leno y sus derivados donde los grupos hidroxilo terminales  
han sido modificados por esterificación, eterificación, etc.

1       constituyen otra clase de conocidos aceites lubricantes sín-  
téticos. Estos son ilustrados por los aceites preparados por  
polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, los  
éteres alquílicos y arílicos de estos polímeros de polioxi-  
5       alquileno (v.g. metil-poliisopropilenglicol-éter con un peso  
molecular promedio de 1000, éter difenílico de polietilengli-  
col con un peso molecular de 500-1000, éter dietílico de po-  
lipropilenglicol con un peso molecular de 1000-1500, etc.) o  
ésteres monocarboxílicos y policarboxílicos de los mismos,  
10       por ejemplo los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos  
grasos mixtos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o el diéster del ácido oxo C<sub>13</sub> del tetra-  
etilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos  
son los ésteres de ácidos dicarboxílicos (v.g. ácido ftálico,  
15       ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenil-  
succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico,  
ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de áci-  
do linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos  
alquenilmalónicos, etc.) con diversos alcoholes (v.g. alcohol  
20       butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-  
etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, pro-  
pilenglicol, etc.). Son ejemplos específicos de estos éste-  
res el adipato de dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo),  
fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de  
25       di-isooctilo, azelato de di-isodecilo, ftalato de dioctilo,  
ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-  
etilhexílico del dímero del ácido linoleico, el éster comple-  
jo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos  
moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexa-  
30       noico y similares.

1           Entre los ésteres útiles como aceites sintéticos tam-  
bién se encuentran los preparados a partir de ácidos mono-  
carboxílicos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polioles y poliol-éteres como neo-  
pencilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipenta-  
5 eritritol, tripentaeritritol, etc.

Los aceites a base de silicio como los aceites de po-  
lialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-siloxano y  
los aceites de silicato constituyen otra clase útil de lu-  
bricantes sintéticos (v.g. silicato de tetraetilo, silicato  
10 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)-  
siloxanos, poli(metilfenil)siloxanos, etc.). Otros aceites  
lubricantes sintéticos son los ésteres líquidos de los áci-  
15 dos del fósforo (v.g. fosfato de tricresilo, fosfato de tri-  
octilo, éter dietílico de ácido decanofosfónico, etc.), te-  
trahidrofuranos poliméricos y similares.

En las composiciones lubricantes de esta invención  
pueden utilizarse aceites no refinados, refinados y re-  
20 refinados, naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o  
más de cualquiera de ellos) del tipo antes descrito. Los  
aceites no refinados son los obtenidos directamente de una  
fuente natural o sintética, sin ningún tratamiento de puri-  
ficación. Por ejemplo, un aceite de pizarra obtenido direc-  
25 tamente de las operaciones en la retorta, un aceite de pe-  
tróleo obtenido directamente de la destilación primaria o  
un aceite éster obtenido directamente de un proceso de este-  
rificación y utilizados sin ningún otro tratamiento serían  
aceites no refinados. Los aceites refinados son similares a  
30 los aceites no refinados a excepción de que han sido trata-

1 dos mediante una o más operaciones de purificación para me-  
jorar una o más de sus propiedades. Muchas de estas técni-  
cas de purificación son conocidas por los expertos en este  
5 campo, tales como extracción con disolventes, destilación  
secundaria, extracción con ácidos o bases, filtración, per-  
colación, etc. Los aceites rerrefinados se obtienen por pro-  
cedimientos similares a los utilizados para obtener los acei-  
tes refinados, aplicados a los aceites refinados que han si-  
do ya utilizados en servicio. Estos aceites rerrefinados  
10 también se conocen como aceites regenerados o reprocesados  
y frecuentemente son adicionalmente procesados por técnicas  
dirigidas a separar los aditivos agotados y los productos de  
descomposición del aceite.

15 En general, se disuelven o dispersan establemente al-  
rededor de 0,05-30 partes en peso, habitualmente alrededor  
de 0,1-15 partes, de por lo menos un aminofenol de esta in-  
vención en 100 partes de aceite para producir un lubricante  
satisfactorio. La invención también considera el uso de  
20 otros aditivos en combinación con la composición de este in-  
vento. Estos aditivos son, por ejemplo, detergentes auxilia-  
res y dispersantes del tipo productor de cenizas o sin ceni-  
zas, agentes inhibidores de la oxidación, agentes depresores  
del punto de fluidez, agentes para presiones extremas, esta-  
bilizantes del color y agentes antiespumantes.

25 Los aminofenoles de esta invención también pueden uti-  
lizarse en combustibles donde funcionan como dispersantes  
detergentes, antioxidantes y agentes anticorrosivos. Las com-  
posiciones combustibles de esta invención habitualmente con-  
30 tienen una proporción mayoritaria de un combustible normal-  
mente líquido, tal como un combustible destilado hidrocarbo-

1       noso del petróleo (v.g. gasolina de motores como define la  
especificación ASTM D-439-73 y combustible diesel o fuel-oil  
definido por la especificación ASTM D-396). Las composicio-  
5       nes combustibles normalmente líquidas que contienen materiales  
no hidrocarbonosos como alcoholes, éteres, compuestos orgá-  
nicos nitrados y similares (v.g. metanol, etanol, éter dietí-  
lico, éter metiletílico, nitrometano) también están compren-  
10       didas dentro de esta invención así como los combustibles lí-  
quidos derivados de fuentes vegetales o minerales como maíz,  
alfalfa, pizarra y hulla. Los combustibles normalmente lí-  
quidos que son mezclas de uno o más combustibles hidrocarbo-  
nosos y uno o más materiales no hidrocarbonosos también es-  
tán considerados aquí. Son ejemplos de estas mezclas las com-  
15       binaciones de gasolina y etanol, combustible diesel y éter,  
gasolina y nitrometano, etc. Es especialmente preferida la  
gasolina, es decir, una mezcla de hidrocarburos con un punto  
de ebullición ASTM de 60°C al punto de destilación del 10 %  
y 205°C al punto de destilación del 90 %.

20       En general, estas composiciones combustibles contienen  
una cantidad de un aminofenol por lo menos de esta invención  
suficiente para comunicar propiedades antioxidantes y/o dis-  
persantes y detergentes al combustible; habitualmente esta  
cantidad es alrededor de 1 a 10.000, preferiblemente de 4 a  
25       1000, partes en peso del producto de reacción por millón de  
partes en peso de combustible. Las composiciones combustibles  
a base de gasolina preferidas presentan en general excelen-  
tes propiedades de dispersión de los lodos del aceite del  
motor y de detergencia. Además, resisten a la oxidación.

30       Las composiciones combustibles de esta invención pue-  
den contener, además de las composiciones de esta invención,

1 otros aditivos que son muy conocidos por los expertos en la  
técnica. Entre estos pueden encontrarse los agentes antide-  
tonantes como compuestos de tetraalquilplomo, secuestradores  
5 del plomo como los haloalcanos (v.g. dicloruro de etileno y  
dibromuro de etileno), preventores o modificadores de los de-  
pósitos como fosfatos de triarilo, colorantes, mejoradores  
del índice de cetano, antioxidantes como 2,6-di-t-butil-4-  
metilfenol, inhibidores del orín, como ácidos y anhídridos  
10 succínicos alquilados, agentes bacteriostáticos, inhibidores  
de las gomas, desactivantes de los metales, demulgentes,  
lubricantes del cilindro superior, agentes anticongelantes y  
similares.

En ciertas composiciones combustibles preferidas de es-  
ta invención, las composiciones antes descritas de la inven-  
15 ción se combinan con otros dispersantes y cenizas en gasoli-  
na. Estos dispersantes en cenizas son preferiblemente éste-  
res de un monool o poliol y un agente acilante del tipo de  
ácido monocarboxílico o policarboxílico de elevado peso mole-  
20 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. Véanse, por ejemplo, la patente francesa  
1.396.645, las patentes británicas 981.850 y 1.055.337 y las  
patentes estadounidenses 3.255.108, 3.311.558, 3.331.776,  
25 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 patente bri-  
tánica 1.306.529. Estas patentes son expresamente incorpora-  
das aquí por referencia por su descripción de los ésteres  
adecuados y métodos para su preparación. En general, la rela-  
30 ción ponderal de las composiciones de esta invención a los  
dispersantes en cenizas antes mencionados es alrededor de

1 0,1 a 10,0; preferiblemente alrededor de 1 a 10 partes de  
composición de esta invención por cada parte de dispersante  
sin cenizas.

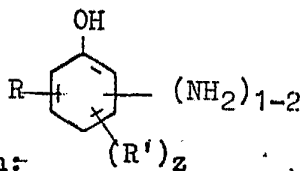
5 Todavía en otra realización de este invento, los amino-  
fenoles del mismo pueden combinarse con productos de conden-  
sación de Mannich, formados a partir de fenoles sustituidos,  
aldehidos, poliaminas y aminopiridinas, para preparar aditi-  
vos para lubricantes y/o combustibles. Estos productos de  
10 condensación están descritos en las patentes estadounidenses  
3.649.659, 3.558.743, 3.539.633, 3.704.308 y 3.725.277.

Los aminofenoles de esta invención pueden agregarse di-  
rectamente al aceite combustible o lubricante para formar las  
composiciones combustibles y lubricantes de esta invención o  
pueden ser diluidos por lo menos con un disolvente/diluyente  
15 orgánico, normalmente líquido y esencialmente inerte, tal  
como aceite mineral, xileno o un combustible normalmente lí-  
quido como los descritos anteriormente, para formar un paque-  
te de aditivo que después se agrega al combustible o aceite  
lubricante en cantidades suficientes para formar la composi-  
20 ción combustible y lubricante del invento, aquí descrita. Es-  
tos concentrados generalmente contienen alrededor de 30 a  
90 % de la composición de esta invención y además pueden con-  
tener cualquiera de los aditivos convencionales antes descri-  
tos, especialmente los dispersantes sin cenizas ya descritos,  
25 en las proporciones indicadas. El resto del concentrado es  
el disolvente/diluyente.

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

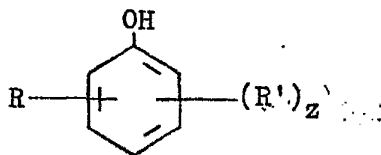
REIVINDICACIONES

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



que consiste en:

(I) nitrar con un agente nitrante como mínimo un compuesto por lo menos de fórmula



donde R es un grupo hidrocarbilo esencialmente saturado de unos 30 a 750 átomos de carbono alifático; R' es un sustituyente seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno y z es 0 ó 1, para formar una primera mezcla de reacción que contiene un intermediario nitro y

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

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R es un grupo alquilo o alquenoilo.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde z es 0.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde R está situado en posición orto o para con respecto al grupo hidroxilo.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde R contiene por término medio alrededor de 50 átomos de carbono como mínimo y deriva de olefinas C<sub>1-10</sub> homopolimerizadas o interpolimerizadas.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente nitrante es ácido nítrico.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde

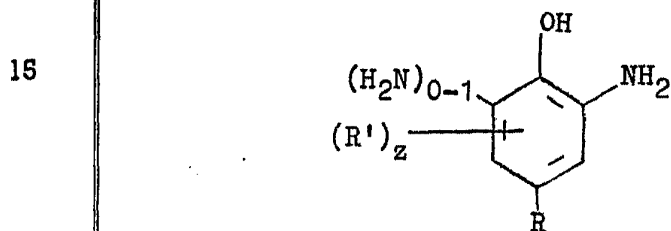
1 el intermediario nitro es reducido con hidrógeno en presen-  
cia de un catalizador metálico de hidrogenación.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
R se encuentra en posición para con respecto al grupo hidro-  
5 xilo y deriva de isobuteno polimerizado y z es 0.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde  
las olefinas  $C_{2-10}$  están seleccionadas entre el grupo formado  
por 1-olefinas  $C_{2-10}$  y mezclas de las mismas.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde  
dichas 1-olefinas están seleccionadas entre el grupo formado  
por etileno, propileno, butenos y mezclas de los mismos.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
el aminofenol obtenido responde a la fórmula



20 donde R deriva de 1-olefinas  $C_{2-10}$  homopolimerizadas o in-  
terpolimerizadas y contiene por término medio alrededor de  
30 a 750 átomos de carbono alifáticos; R' está seleccionado  
entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo infe-  
rior, nitro y halógeno y z es 0 ó 1, con la condición de que,  
25 cuando hay solamente un grupo amino en posición orto con res-  
pecto al grupo hidroxilo fenólico, entonces R', si está pre-  
sente, puede estar en posición orto con respecto a dicho gru-  
po hidroxilo.

30 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde  
dichas 1-olefinas están seleccionadas entre el grupo formado  
por etileno, propilenos, butenos y mezclas de los mismos.

1           13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, don-  
de R deriva de isobuteno polimerizado.

5           14. Un procedimiento según la Reivindicación 13, donde  
de R contiene por término medio alrededor de 50 átomos de  
carbono alifáticos como mínimo.

          15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, don-  
de z es 0.

10           16. Un procedimiento según la Reivindicación 11, don-  
de R' es nitro, z es 0 o 1, con la condición de que si z es  
1, entonces hay solamente un grupo amino en posición orto  
con respecto al grupo hidroxilo fenólico y R' es también or-  
to con respecto a dicho grupo hidroxilo.

15           17. Un procedimiento según la Reivindicación 16, don-  
de dichas 1-olefinas están seleccionadas entre el grupo for-  
mado por etileno, propilenos, butenos y mezclas de los mis-  
mos.

          18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, don-  
de R deriva de isobuteno polimerizado.

20           19. Un procedimiento según la Reivindicación 18, don-  
de R contiene por término medio alrededor de 50 átomos de  
carbono alifáticos como mínimo.

25           20. 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 UN ADITIVO AMINOFE  
NOLICO.

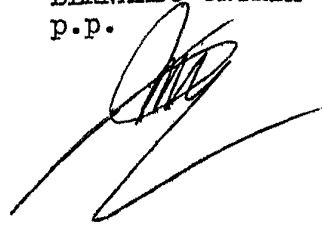
---

30

---

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pági  
nas mecanografiadas.

5                    Madrid, 13 Octubre 1.976  
                      BERNARDO UNGRIA  
                      P.P.



10

15

20

25

30