

27 FEB. 1978

(19) ES

(11)

NUMERO
455406
FECHA DE PRESENTACION
27 enero 1.977

(10) A I



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

A1 455.406

C07C 91/42

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 701.938	2.7.76	ESTADOS UNIDOS
653,177	28.1.76	ESTADOS UNIDOS

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

(54) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ORGANICA NITROGENADA.

(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)
Donald Lynn Clason; John Francis Pindar y Jerome Martin Cohen, todos ellos de nacionalidad estadounidense.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

IMP. 00

RESUMEN DE LA INVENCION

1
5
10
15
Se describen combinaciones de aminofenoles, donde dichos fenoles contienen un sustituyente hidrocarburado esencialmente saturado, de por lo menos 10 átomos de carbono alifáticos y uno o más detergentes/dispersantes seleccionados entre el grupo formado por: (I) sales metálicas neutras o básicas de un ácido orgánico del azufre, fenol o ácido carboxílico; (II) hidrocarbilo-aminas donde el sustituyente hidrocarbilo es esencialmente alifático y contiene como mínimo 12 átomos de carbono; (III) compuestos nitrogenados acilados con un sustituyente de como mínimo 10 átomos de carbono alifáticos y (IV) condensados nitrogenados de un fenol, un aldehído y un compuesto amínico. Los combustibles y lubricantes que contienen estas combinaciones como aditivos son especialmente útiles en los motores de dos ciclos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

(1) Campo de la Invención

20
Esta invención se refiere a combinaciones aditivas útiles en aceites de viscosidad lubricante y en combustibles normalmente líquidos. Más especialmente, se refiere a combinaciones aditivas de aminofenoles con ciertos detergentes/-dispersantes y aceites y combustibles que las contienen, que son especialmente útiles en los motores de dos ciclos.

(2) Técnica anterior

25
30
La obra "Lubricant Additives" por M.W. Ranney, publicada por Noyes Data Corporation de Parkridge, New Jersey (1973), describe diversas sales metálicas de varios ácidos sulfónicos y carboxílicos y de fenoles que son útiles como detergentes/dispersantes en productos oleosos lubricantes. La obra también titulada "Lubricant Additives" por C.V.

1 Smallheer y R.K. Smith, publicada por la Lezius-Hiles Co.
de Cleveland, Ohio (1967), describe análogamente varios de-
tergentes/dispersantes tales como sulfonatos, fenatos y car-
boxilatos así como alquil- y alquenil-succinimidas y otras
5 amidas y poliamidas de alto peso molecular que son útiles
como dispersantes. Otra bibliografía, especialmente patentes,
que también describen materias similares será indicada en
los puntos apropiados de la siguiente memoria.

(3) Antecedentes generales

10 Es sabido que normalmente se agregan aditivos a las
composiciones lubricantes de motores y combustibles para evi-
tar la formación de depósitos sobre las superficies del mo-
tor y del sistema de combustible con las que el lubricante o
el combustible pueden entrar en contacto. Estos depósitos
15 interfieren con la circulación adecuada de lubricantes en
el motor. También pueden actuar como abrasivos aumentando el
desgaste de las piezas del motor; en los casos extremos, es-
tos depósitos incluso pueden impedir el movimiento de las
piezas del motor. Los depósitos procedentes de los combusti-
bles pueden interferir con el funcionamiento apropiado del
20 carburador, aumentar el ensuciamiento de la bujía y simi-
lares.

Entre los motores que utilizan estos lubricantes y
combustibles se encuentran los motores de combustión interna
de dos ciclos encendidos a chispa, tales como los motores
25 rotatorios como el del tipo Wankel. El uso de estos tipos de
motores ha aumentado continuamente durante las últimas dé-
cadas y actualmente se encuentran en segadoras de césped a
motor y otro equipo de jardinería operado a motor, sierras
30 de cadena, bombas, generadores eléctricos, motores marinos

1 fuera borda, vehículos para nieve, motocicletos, otros vehícu-
los con ruedas de poco peso y similares.

5 El creciente uso de los motores de dos ciclos, jun-
to con la creciente severidad de las condiciones bajo las
cuales han funcionado y la necesidad de aprovechar al máximo
los materiales derivados del petróleo a la vista de la cre-
ciente escasez, ha conducido a una creciente demanda de
aceites y combustibles que lubriquen adecuadamente dichos
motores (una práctica común es agregar los aceites utiliza-
dos para lubricar estos motores al combustible).

10 Entre los problemas asociados con la lubricación
de los motores de dos ciclos se encuentran el pegado de los
segmentos del pistón, la formación de orín, el fallo de la
lubricación de la varilla conectora y de los cojinetes prin-
15 cipales y la formación de depósitos como se ha indicado
antes. La formación de barnices es un problema especialmen-
te molesto ya que la acumulación de barniz sobre el pistón
y sobre las paredes del cilindro puede producir pérdidas de
compresión mediante el fallo de la junta. Esto es especial-
20 mente perjudicial en los motores de dos ciclos ya que depen-
den de la succión para aspirar la carga de nuevo combustible
en el cilindro agotado.

25 El carácter único de los problemas y técnicas aso-
ciados con la lubricación de los motores de dos ciclos ha
conducido al reconocimiento de los lubricantes para motores
de dos ciclos (y combustibles que los contienen) como tipos
distintos de lubricantes y combustibles. Análogamente, los
concentrados aditivos para el tratamiento de estos combus-
tibles y lubricantes también se han considerado como un cam-
30 po distinto en esta técnica. Véanse, por ejemplo, las paten-

1 tes estadounidenses 3.085.975, 3.004.837 y 3.753.905.

Las invenciones aquí descritas incluyen nuevas combinaciones aditivas para aceites lubricantes y combustibles normalmente líquidos, en general y en especial para aceites y combustibles utilizados en los motores de dos ciclos.

5 (4) Objetivos

Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar nuevas combinaciones aditivas.

10 Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos lubricantes, combustibles y concentrados aditivos que contienen las nuevas combinaciones aditivas.

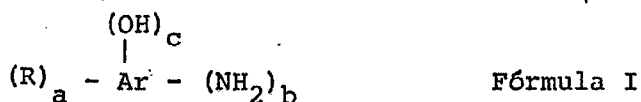
15 Un objeto particular de esta invención es proporcionar nuevas combinaciones aditivas y lubricantes y combustibles que las contienen para uso en los motores de dos ciclos, encendidos a chispa, así como nuevos medios para hacer funcionar estos motores.

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

20 COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a una composición orgánica nitrogenada constituida por una combinación de:

(A) por lo menos un aminofenol de fórmula general:



25 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 igual a una hasta tres veces el número de núcleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que
30 la suma de a, b y c no pase de las valencias no satisfechas

1 de Ar y Ar es un radical aromático de 0 a 3 sustituyentes
opcionales, seleccionado entre el grupo formado por alquilo
inferior, alcoxi inferior, nitro, halógeno o combinaciones
de dos o más de dichos sustituyentes y

5 (B) por lo menos un detergente/dispersante seleccio-
nado entre el grupo formado por:

(I) por lo menos una sal metálica neutra o básica de un
ácido orgánico del azufre, fenol o ácido carboxílico;

10 (II) por lo menos una hidrocarbilo-amina donde el sustituyen-
te hidrocarbilo es esencialmente alifático y contiene
como mínimo 12 átomos de carbono, con la condición de
que dicha amina no es el aminofenol (A);

15 (III) por lo menos un compuesto nitrogenado acilado con un
sustituyente que contiene como mínimo 10 átomos de car-
bono alifáticos, preparado por reacción de un agente
acilante del tipo del ácido carboxílico con por lo me-
nos un compuesto amínico que contiene como mínimo un
grupo $>NH$, estando unido dicho agente acilante al com-
puesto amínico a través de un ligando imido, amido,
20 amidino o aciloxiamonio y

(IV) por lo menos un condensado nitrogenado de un fenol, un
aldehído y un compuesto amínico que contiene como mí-
nimo un grupo $>NH$.

25 Los lubricantes a base de aceite de viscosidad lubri-
cante y de combustibles normalmente líquidos para motores
así como los concentrados aditivos que contienen las combina-
ciones antes descritas también constituyen parte de esta in-
vención.

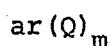
30 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

(A) Los aminofenoles

1 El radical aromático Ar de Fórmula I puede ser un
núcleo aromático individual, tal como un núcleo bencénico, un
núcleo de piridina, un núcleo de tiofeno, un núcleo de 1,2,3,4-
5 tetrahidronaftaleno, etc o un radical aromático polinu-
clear. Estos radicales polinucleares pueden ser del tipo fu-
sionado; es decir, donde por lo menos un núcleo aromático
está fusionado en dos puntos a otro núcleo, tal como se en-
cuentra en el naftaleno, antraceno, los azanaftalenos, etc.
Alternativamente, estos radicales aromáticos polinucleares
10 pueden ser del tipo ligado donde por lo menos dos núcleos
(mononucleares o polinucleares) están ligados a través de
ligandos de puenteo entre sí. Estos ligandos de puenteo pue-
den estar seleccionados entre el grupo formado por enlaces
sencillos carbono-carbono, ligandos éter, ligandos ceto, li-
15 gandos sulfuro, ligandos polisulfuro de 2 a 6 átomos de azu-
fre, ligandos sulfinilo, ligandos sulfonilo, ligandos meti-
leno, ligandos alquilen, ligandos dialquil(inferior)meti-
leno, ligandos alquilen(inferior)éter, ligandos alquilen-ce-
to, ligandos alquilen(inferior)azufre, ligandos alquilen(in-
20 ferior)polisulfuro de 2 a 6 átomos de carbono, ligandos ami-
no, ligandos poliamino y mezclas de estos ligandos de puen-
teos divalentes. En ciertos casos, puede haber presente más
de un ligando de puenteo en Ar entre núcleos aromáticos. Por
ejemplo, un núcleo de fluoreno contiene dos núcleos bencéni-
25 cos unidos por un ligando metileno y por un enlace covalente.
Este núcleo puede considerarse que contiene tres núcleos pe-
ro solamente dos de ellos son aromáticos. Normalmente, sin
embargo, Ar solamente contendrá átomos de carbono en los nú-
cleos aromáticos propiamente dichos (más algún sustituyente
30 alquilo o alcoxi inferior).

1 El número de núcleos aromáticos, fusionados, liga-
dos o ambos, en Ar puede desempeñar un papel determinante
de los valores enteros de a, b y c en la Fórmula I. Por
ejemplo, cuando Ar contiene un solo núcleo aromático, a, b
5 y c son cada uno de ellos independientemente de 1 a 4. Cuan-
do Ar contiene dos núcleos aromáticos, a, b y c pueden ser
cada uno de ellos un número entero de 1 a 8, es decir, has-
ta tres veces el número de núcleos aromáticos presentes (en
el naftaleno, 2). Con un radical Ar de tres núcleos, a, b y
10 c pueden ser cada uno de ellos un número entero de 1 a 12.
Por ejemplo, cuando Ar es un radical bifenilo o naftilo, a,
b y c pueden ser cada uno de ellos independientemente un
número entero de 1 a 8. Los valores de a, b y c están eviden-
temente limitados por el hecho de que su suma no puede pasar
15 del número total de valencias no satisfechas de Ar.

Los núcleos aromáticos de un solo anillo que pue-
den constituir el radical Ar pueden ser representados por la
fórmula general:

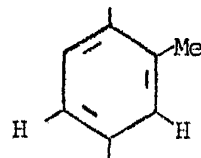
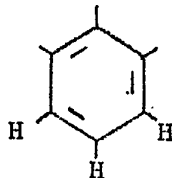
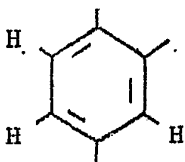


20 donde ar representa un núcleo aromático de un solo anillo
(v.g. benceno) de 4 a 10 átomos de carbono, cada radical Q
representa independientemente un grupo alquilo inferior, un
grupo alcoxi inferior, un grupo nitro o un átomo de halógeno
y m es un número de 0 a 3. En el sentido utilizado en esta
25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

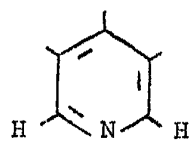
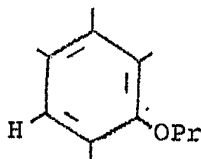
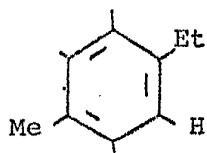
1

Los siguientes ejemplos son específicos de los radicales Ar de un solo anillo:

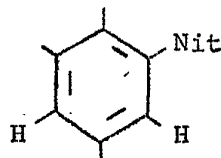
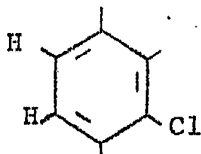
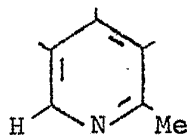
5



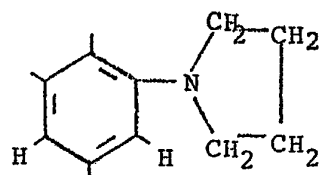
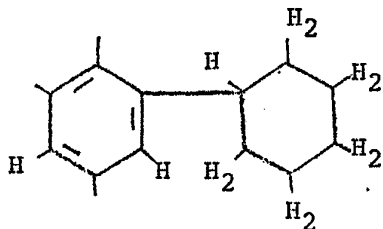
10



15



20

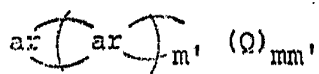


25

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

30

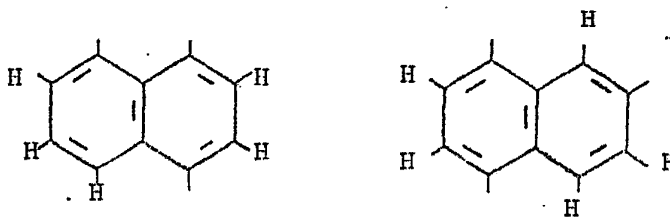
Cuando Ar es un radical aromático polinuclear de anillos fusionados, puede ser representado por la fórmula general:



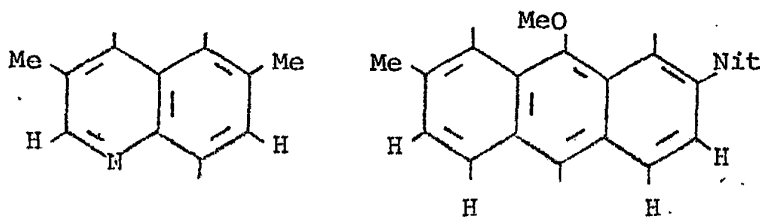
donde ar, Q y m son los definidos anteriormente, m' es un número de 1 a 4 y \bigcirc representa una pareja de enlaces de

1 fusión que fusionan dos anillos de manera que dos átomos de
carbono constituyen parte de cada uno de los dos anillos ad-
yacentes. Son ejemplos específicos de radicales aromáticos
Ar de anillos fusionados los siguientes:

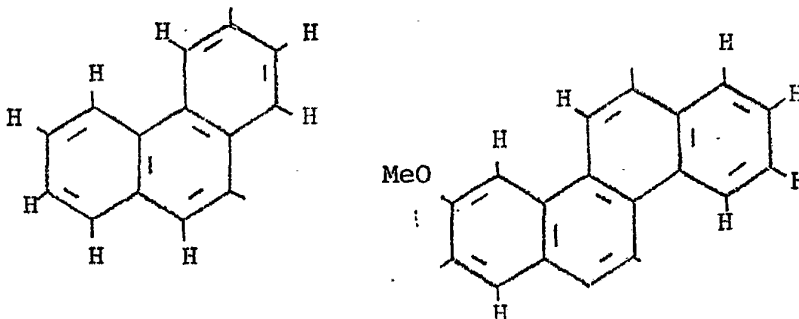
5



10



15

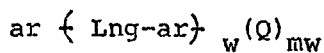


20

etc.

Quando el radical aromático Ar es un radical aromá-
tico polinuclear ligado, puede ser representado por la fór-
mula general:

25



donde w es un número entero de 1 a 20 aproximadamente, ar es
el descrito anteriormente, con la condición de que hay por lo
menos tres valencias no satisfechas (es decir, libres) en el
total de grupos ar, Q y m son los definidos anteriormente y

30

1 cada símbolo Lng es un ligando de puenteo individualmente se-
 leccionado entre el grupo formado por enlaces sencillos car-
 bono-carbono, ligandos éter (v.g. -O-), ligandos ceto (v.g.
 -C-), ligandos sulfuro (v.g. -S-), ligandos polisulfuro de
 5 $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$

2 a 6 átomos de azufre (v.g. -S₂₋₆-), ligandos sulfinilo (v.
 g. -S(O)-), ligandos sulfonilo (v.g. -S(O)₂-), ligandos alqui-
 leno inferior (v.g. -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH-CH-, etc), ligandos
 $\begin{array}{c} | \\ R^O \end{array}$

10 dialquil(inferior)metileno (v.g. CR₂^O-), ligandos alquilen(in-
 ferior)éter (v.g. -CH₂O-, -CH₂O-CH₂-, -CH₂-CH₂-O-,
 -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CHOCH₂CH-, -CH₂CHOCHCH₂-, etc), ligandos
 $\begin{array}{c} | \\ R^O \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ R^O \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ R^O \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ R^O \end{array}$

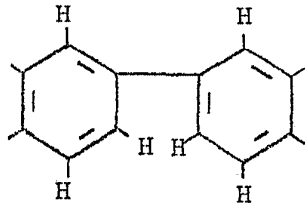
15 alquilen(inferior)sulfuro (v.g. donde uno o más de los átomos
 -O- en los ligandos alquilen(inferior)éter está sustituido
 por un átomo -S-), ligandos alquilen(inferior)polisulfuro
 (v.g. donde uno o más de los átomos -O- está sustituido por
 un grupo -S₂₋₆-), ligandos amino (v.g. -N-, -N-, -CH₂N-,
 $\begin{array}{c} | \\ H \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ R^O \end{array}$

20 -CH₂NCH₂-, -alq-N-, donde alq es alquileno inferior, etc),
 ligandos poliamino (v.g. -N(alq-N)₁₋₁₀-, donde las valencias
 libres no satisfechas de N están ocupadas por átomos de hi-
 drógeno o por grupos R^O) y mezclas de estos ligandos de puen-
 25 teo (siendo cada símbolo R^O un grupo alquilo inferior). Tam-
 bién es posible que uno o más de los grupos ar en el radical
 aromático ligado anterior pueda ser sustituido por núcleos
 fusionados tales como ar \langle ar \rangle_m .

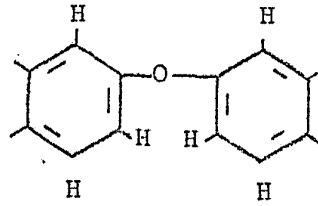
Son ejemplos específicos de los radicales ligados los
 siguientes:

30

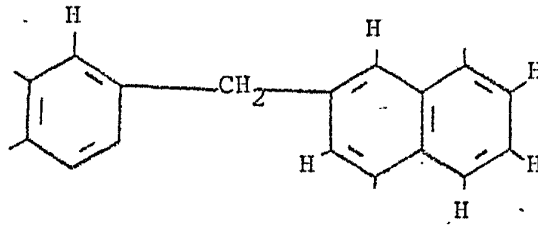
1



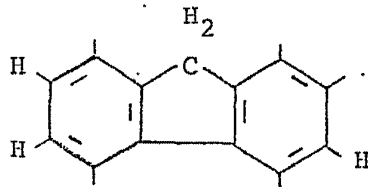
5



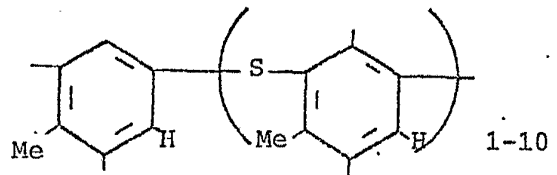
10



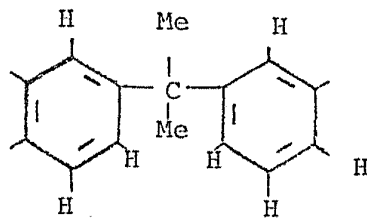
15



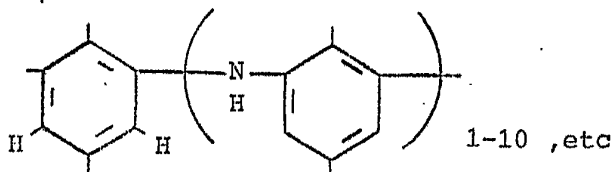
20



25



30



Habitualmente, todos estos radicales Ar carecen de sustituyentes, excepto los grupos R, -OH y -NH₂ (y cualquier grupo de puenteo).

10

Por razones de coste, disponibilidad, comportamiento, etc, el radical Ar es normalmente un núcleo bencénico, un núcleo bencénico con un puente de alquileo inferior o un núcleo naftalénico. Así, un radical Ar típico es un núcleo bencénico o naftalénico de 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 las posiciones orto o para con respecto a un grupo hidroxilo. Preferiblemente, Ar es un núcleo bencénico que contiene como mínimo tres valencias no satisfechas de manera que una pueda ser satisfecha por un grupo hidroxilo y las dos o tres restantes se encuentran en las posiciones orto o para con respecto al grupo hidroxilo.

15

20

El grupo R de base hidrocarburada esencialmente saturado

25

Los aminofenoles de esta invención contienen, directamente unidos al radical aromático Ar, un grupo R de base hidrocarburada, monovalente, esencialmente saturado, que contiene como mínimo alrededor de 10 átomos de carbono alifáticos. 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 dichos grupos

30

1 pos por cada núcleo aromático del radical Ar aromático. El
número total de grupos R presentes está indicado por el valor
de "a" en la Fórmula I. Habitualmente, el grupo de base hidro-
5 carburada contiene como mínimo alrededor de 30 átomos de car-
bono alifáticos y más típicamente como mínimo alrededor de 50
y hasta unos 750 y más típicamente hasta unos 300 átomos de
carbono alifáticos.

10 Generalmente, los grupos R de base hidrocarburada se
preparan a partir de homopolímeros o interpolímeros (v.g. co-
polímeros, terpolímeros) 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. Típica-
mente estas olefinas son 1-monoolefinas tales como homopolíme-
ros de etileno. Los grupos R también pueden derivar de los
15 análogos halogenados (v.g. clorados o bromados) de estos homo-
polímeros o interpolímeros. Sin embargo, los grupos R pueden
prepararse a partir de otras fuentes, tales como alquenos mo-
noméricos de alto peso molecular (v.g. 1-tetraconteno) y aná-
logos clorados y análogos hidroclorados de los mismos, frac-
20 ciones alifáticas del petróleo, especialmente parafinas y aná-
logos craqueados y clorados y análogos hidroclorados de los
mismos, white-oils, alquenos sintéticos como los produ-
cidos en el proceso de Ziegler-Natta (v.g. grasas de polieti-
25 leno) y otras fuentes conocidas por los expertos en la técnica.
Cualquier insaturación en los grupos R puede ser reducida o
eliminada por hidrogenación siguiendo procedimientos conocidos,
antes de la etapa de nitración descrita más adelante.

30 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

1 carácter predominantemente hidrocarburado dentro del contex-
to de esta invención. Por lo tanto, los grupos de base hidro-
carburada pueden contener hasta un radical no hidrocarburado
5 por cada 10 átomos de carbono, siempre que este radical no
hidrocarburado no altere significativamente el carácter pre-
dominantemente hidrocarburado del grupo. Los expertos en la
técnica conocen radicales de este tipo que incluyen, por ejem-
plo, hidroxilo, halo (especialmente cloro y flúor), alcoxilo,
alquilmercapto, alquilsulfoxi, etc. Sin embargo, habitualmen-
10 te los grupos R de base hidrocarburada son puramente hidro-
carbúlicos y no contienen radicales no hidrocarbúlicos.

Los grupos R de base hidrocarburada son esencialmente
saturados. Por esencialmente saturados se entiende que el
grupo no contiene más de un enlace insaturado carbono-car-
15 bono por cada diez enlaces sencillos carbono-carbono presen-
tes. Habitualmente, no contienen más de un enlace insaturado
no aromático carbono-carbono por cada 50 enlaces carbono-car-
bono presentes.

Los grupos de base hidrocarburada de los aminofenoles
20 de esta invención también son de carácter esencialmente ali-
fático, es decir, no contienen más de un radical no alifático
(cicloalquílico, cicloalquénílico o aromático) de 6 o menos
átomos de carbono por cada 10 átomos de carbono en el grupo
R. Sin embargo, habitualmente los grupos R no contienen más
25 de uno de estos grupos no alifáticos por cada 50 átomos de
carbono y, en muchos casos, no contienen grupos no alifáticos
en absoluto; es decir, los grupos R típicos son puramente
alifáticos. Típicamente, estos grupos R puramente alifáticos
son grupos alquilo o alquénilo.

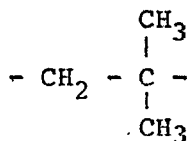
30 A continuación damos algunos ejemplos específicos de

- 1 los grupos R de base hidrocarburada esencialmente saturada:
- un grupo tetra(propileno)
 - un grupo tri(isobuteno)
 - un grupo tetracontanilo
 - 5 un grupo henpentacontanilo
 - una mezcla de grupos poli(etileno/propileno) de unos 35 a unos 70 átomos de carbono
 - una mezcla de los grupos poli(etileno/propileno) oxidativa o mecánicamente degradados de unos 35 a unos 70
 - 10 átomos de carbono
 - una mezcla de grupos poli(propileno/1-hexeno) de unos 80 a unos 150 átomos de carbono
 - una mezcla de grupos poli(isobuteno) conteniendo entre 20 y 32 átomos de carbono
 - 15 una mezcla de grupos poli(isobuteno) con un promedio de 50 a 75 átomos de carbono.

Una fuente preferida de grupos R son los poli(isobutenos) obtenidos por polimerización de una corriente de refinera C_4 con un contenido en buteno de 35 a 75 % en peso y un

20 contenido en isobuteno de 15 a 60 % en peso, en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos contienen predominantemente (más del 80 % de las unidades periódicas totales) de unidades periódicas de isobuteno de la siguiente configuración:

25



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

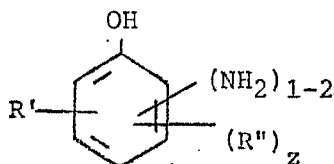
1 lizarse por diversas técnicas conocidas por los expertos en
este campo. Una técnica especialmente adecuada es la reac-
ción de Friedel-Krafts, donde una olefina (v.g. un polímero
que contiene un enlace olefínico) o un análogo halogenado o
5 hidrohalogenado de la misma, se hace reaccionar con un fe-
nol. La reacción transcurre en presencia de un catalizador
ácido de Lewis (v.g. trifluoruro de boro y sus complejos con
éteres, fenoles, fluoruro de hidrógeno, etc, cloruro de alu-
minio, bromuro de aluminio, dicloruro de cinc, etc). Los mé-
10 todos y las condiciones para llevar a cabo esta reacciones
son muy conocidos por los expertos en la técnica. Véase, por
ejemplo, la discusión en el artículo titulado "Alkylation
of Phenols" en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technolo-
gy", segunda edición, vol. 1, págs. 894-895, Interscience
15 Publishers, división de John Wiley & Company, N.Y., 1963.
Otras técnicas igualmente 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 observará examinando la Fórmula I, los amino-
fenoles de esta invención contienen por lo menos uno de ca-
da uno de los siguientes sustituyentes: un grupo hidroxilo,
un grupo R como el definido anteriormente y un grupo amino
primario, $-NH_2$. Cada uno de los grupos anteriores debe estar
25 unido a un átomo de carbono que forma parte de un núcleo
aromático del 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
invención contienen uno de cada uno de los sustituyentes ante

1 riores (es decir, a, b y c son todos ellos 1) pero un solo
anillo aromático, preferiblemente benceno. Esta clase prefe-
rida de aminofenoles puede ser representada por la fórmula

5



Fórmula II

10

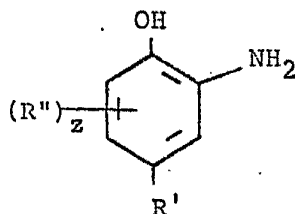
donde el grupo R' es un grupo de base hidrocarburada esen-
cialmente saturado, de unos 30 a unos 400 átomos de carbono
alifáticos, situado en las posiciones orto o para con res-
pecto al grupo hidroxilo; R'' es un grupo alquilo inferior,
alcoxilo inferior o nitro o un átomo de halógeno y z es 0
o 1. Habitualmente z es 0 y R' es un grupo alifático puramen-
te hidrocarbílico y esencialmente saturado. Frecuentemente
es un grupo alquilo o alqueno en posición para con respecto
al sustituyente -OH. Con frecuencia solo hay un grupo amino,
-NH₂, en estos aminofenoles preferidos pero también puede
haber dos.

15

20

En otra realización todavía más preferida de esta
invención, el aminofenol responde a la fórmula:

25



Fórmula III

30

donde R' deriva de 1-olefinas C₂₋₁₀ homopolimerizadas o in-
terpolimerizadas y contiene por término medio alrededor de
30 a 400 átomos de carbono alifáticos y R'' y z son los de-
finidos anteriormente. Habitualmente R' deriva de etileno,
propileno, butileno y mezclas de los mismos. Típicamente,

1 deriva de isobuteno polimerizado. Con frecuencia R' contiene como mínimo alrededor de 50 átomos de carbono alifáticos y z es 0.

5 Los aminofenoles de esta invención pueden ser preparados por diversas vías de síntesis. Estas vías pueden variar en el tipo de reacciones utilizadas y en la secuencia en la que se utilizan. Por ejemplo, puede alquilarse un hidrocarburo aromático como benceno con un agente alquilante tal como una olefina polimérica para formar un intermediario aromático alquilado. Este intermediario puede ser después nitrado, por ejemplo, para formar el intermediario polinitrado. Este último puede ser reducido a su vez a una diamina que a continuación puede ser diazotada y reaccionada con agua para convertir uno de los grupos amino en un grupo hidroxilo y dar el aminofenol deseado. Alternativamente, uno de los grupos nitro del intermediario polinitrado puede ser convertido en el grupo hidroxilo mediante fusión con sosa cáustica para obtener un producto aromático hidroxinitroalquilado que después puede ser reducido para obtener el aminofenol deseado.

10

15

20

Otra vía útil a los aminofenoles de esta invención es la alquilación de un fenol con un agente alquilante olefínico para formar un fenol alquilado. Este último puede ser nitrado para formar un nitrofenol intermedio que puede ser convertido en los aminofenoles deseados por reducción de por lo menos parte de los grupos nitro a grupos amino.

25

Las técnicas para la alquilación de fenoles son muy conocidas por los expertos, como demuestra el artículo antes citado de la "Encyclopedia of Chemical Technology" de Kirk-Othmer. Las técnicas para la nitración de fenoles también son

30

1 conocidas. Véase, por ejemplo, en la "Encyclopedia of Chemical
Technology" de Kirk-Othmer, segunda edición, vol. 13,
el artículo titulado "Nitrophenols", págs. 888 y siguientes,
así como los tratados "Aromatic Substitution; Nitration &
5 Halogenation" por P.B.D. De La Mare y J.H. Ridd, N.Y.,
Academic Press, 1959; "Nitration & 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.

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-
trafluoroboratos de nitronio y nitratos de acilo. En general,
el ácido nítrico a una concentración de por ejemplo alrede-
15 dor de 30-90 % es un reactivo nitrante conveniente. Los di-
luyentes y disolventes líquidos esencialmente inertes, como
ácido acético o butírico, pueden favorecer la reacción aumen-
tando el contacto entre los reactivos.

20 Las condiciones y las concentraciones para la nitración
de los compuestos hidroxiaromáticos también son muy conoci-
das en la técnica. Por ejemplo, la reacción puede llevarse
a cabo a temperaturas de unos -15 a unos 150°C. Habitualmente
la nitración se realiza convenientemente entre unos 25 y 75°C.

25 En general, dependiendo del agente nitrante particular,
se utilizan alrededor de 0,5-4 moles de agente nitrante por
cada mol. de núcleo aromático presente en el intermediario hi-
droxiaromático que ha de ser nitrado. Si hay más de un núcleo
aromático en el radical Ar, la cantidad de agente nitrante
puede ser aumentada proporcionalmente de acuerdo con el núme-
30 ro de estos núcleos presente. Por ejemplo, un mol. de un com-

1 puesto intermedio aromático naftalénico contiene, para los
finés de esta invención, el equivalente a dos núcleos aromá-
ticos "de un solo anillo" de manera que generalmente se uti-
lizarán alrededor de 1-4 moles de agente nitrante. Cuando
5 se utiliza ácido nítrico como agente nitrante, se emplea ha-
bitualmente en una proporción de 1,0 a 3,0 moles aproximada-
mente por mol de núcleo aromático. Puede utilizarse un exce-
so de hasta 5 moles de agente nitrante (por núcleo aromáti-
co "de un solo anillo") cuando se desea impulsar la reacción
10 hacia adelante o llevarla a cabo rápidamente.

La nitración de un intermediario hidroxiaromático
generalmente dura de 0,5 a 24 horas, aunque puede ser conve-
niente hacer reaccionar la mezcla de nitración durante tiem-
pos más largos, por ejemplo 96 horas.

15 La reducción de los compuestos nitroaromáticos a las
correspondientes aminas también es conocida. Véase, por ejem-
plo, el artículo titulado "Amination by Reduction" en "Ency-
clopedia of Chemical Technology" de Kirk-Othmer, segunda edi-
ción, vol. 2, págs. 76-99. En general, estas reducciones
20 pueden llevarse a cabo, por ejemplo, con hidrógeno, monóxi-
do de carbono o hidrazina (o mezclas de los mismos), en pre-
sencia de catalizadores metálicos como paladio, platino y
sus óxidos, níquel, cromito de cobre, etc. En estas reduccio-
nes catalizadas pueden utilizarse cocatalizadores como hi-
25 dróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos o aminas
(incluidos los aminofenoles).

La reducción también puede llevarse a cabo empleando
metales reductores en presencia de ácidos, tales como ácido
clorhídrico. Los metales reductores típicos son el cinc, el
30 hierro y el estaño; también pueden emplearse sales de estos

1 metales.

5 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. Generalmente, 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.

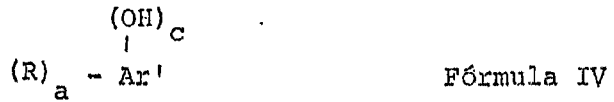
10 Los grupos nitro pueden ser reducidos mediante una acción electrolítica; véase, por ejemplo, el artículo "Amination by Reductions", antes citado.

15 Típicamente los aminofenoles de esta invención se obtienen por reducción de nitrofenoles con hidrógeno, en presencia de un catalizador metálico, como se ha indicado anteriormente. En general esta reducción se lleva a cabo a temperaturas de unos 15-250°C, típicamente alrededor de 50-150°C y a presiones de hidrógeno de 0-2000 psig (0-141 kg/cm² manométricos), típicamente alrededor de 50-250 psig (3,5-17,5 kg/cm² manométricos). El tiempo de reacción de la reducción varía habitualmente entre 0,5 y unas 50 horas. Pueden utilizarse diluyentes y disolventes líquidos, esencialmente inertes, como etanol, ciclohexano, etc, para facilitar la reacción. El producto aminofenólico se obtiene por técnicas conocidas tales como destilación, filtración, extracción, etc.

25 La reducción se lleva a cabo hasta que por lo menos alrededor del 50 %, habitualmente alrededor del 80 %, de los grupos nitro presentes en la mezcla de intermediarios nitrados se convierte en grupos amino. La vía típica a los aminofenoles de la invención que acabamos de describir puede ser resumida así:

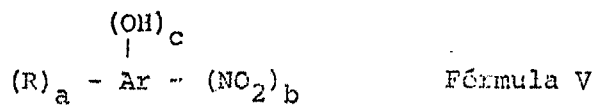
30

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



5 donde R es un grupo de base hidrocarburada, esencialmente
saturado, que contiene como mínimo 10 átomos de carbono ali-
fáticos; a y c son cada uno de ellos independientemente un
número entero comprendido entre 1 y 3 veces el número de nú-
cleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que la
10 suma de a, b y c no supere a las valencias no satisfechas de
Ar' y Ar' es un radical aromático de 0 a 3 sustituyentes op-
cionales, seleccionados entre el grupo formado por alquilo
inferior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno o combinaciones
de dos o más sustituyentes opcionales, con las siguientes con-
15 diciones: (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 núcleo bencénico
que contiene solamente un grupo hidroxilo y un sustituyente
R, el sustituyente R está en posición orto o para con respec-
20 to a dicho sustituyente hidroxilo, para formar una primera
mezcla de reacción que contiene un intermediario nitrado y
(II) reducir por lo menos alrededor del 50 % de los grupos
nitro en dicha primera mezcla de reacción a grupos amino.

25 Habitualmente esto significa reducir por lo menos alre-
dedor del 50 % de los grupos nitro a grupos amino en un com-
puesto o mezcla de compuestos de fórmula:



30 donde R es un sustituyente de base hidrocarburada, esencial-
mente saturado, conteniendo como mínimo 10 átomos de carbono

1 alifáticos; a, b y c son cada uno de ellos independientemente
un número entero comprendido entre una y hasta tres veces el
número de núcleos aromáticos presentes en Ar, con la condi-
ción de que la suma de a, b y c no supera a las valencias no
5 satisfechas de Ar y Ar es un radical aromático que contiene
de 0 a 3 sustituyentes opcionales seleccionados entre el gru-
po formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, halógeno
o combinaciones de dos o más de dichos sustituyentes opciona-
les; con la condición de que cuando Ar es un núcleo bencénico
10 que contiene solamente un grupo hidroxilo y un sustituyente R,
el sustituyente R está en posición orto o para con respecto
a dicho sustituyente hidroxilo.

(B) Los detergentes/dispersantes

15 En general, los detergentes/dispersantes (B) utilizados
en las combinaciones de esta invención son materiales conoci-
dos por los expertos en este campo y han sido descritos en
numerosos libros, artículos y patentes. Más adelante se citan
varios de ellos en relación con tipos específicos de detergen-
tes/dispersantes y, cuando se hace así, se sobreentiende que
20 son incorporados a título de referencia por sus descripciones
relativas a la materia discutida en el punto de la memoria en
el que son identificados.

(B) (I) Las sales metálicas neutras o básicas de los ácidos orgá-
nicos del azufre, ácidos carboxílicos o fenoles

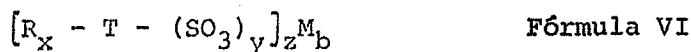
25 La elección del metal utilizado para formar estas sales
habitualmente no es crítica y por lo tanto puede utilizarse
prácticamente cualquier metal. Por razones de disponibilidad,
coste y máxima eficacia, ciertos metales se utilizan con más
frecuencia. Entre estos se encuentran los metales alcalinos y
30 alcalino-térreos (es decir, los metales del Grupo IA y IIA,

1 excluido el francio y el radio). Los metales del grupo IIB
así como los metales polivalentes como aluminio, cromo, mo-
libdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel y co-
bre también pueden ser utilizados. Con frecuencia se emplean
5 sales que contienen una mezcla de iones de dos o más de es-
tos metales.

Estas sales pueden ser neutras o básicas. Las prime-
ras contienen una cantidad de catión metálico exactamente su-
ficiente para neutralizar a los grupos ácidos presentes en
10 el anion de la sal; las segundas contienen un exceso de catión
metálico y con frecuencia se denominan sales sobrebasifica-
das, hiperbasificadas o superbasificadas.

Estas sales básicas y neutras pueden ser de ácidos
orgánicos del azufre, solubles en aceite, tales como los áci-
15 dos sulfónicos, sulfámicos, tiosulfónicos, sulfínicos, sulfé-
nicos, ésteres sulfúricos parciales, sulfuroso y tiosulfúri-
co. Generalmente son sales de ácidos sulfónicos carbocíclic-
cos o alifáticos.

Los ácidos sulfónicos carbocíclicos comprenden los
20 compuestos aromáticos y cicloalifáticos de uno o varios nú-
cleos. Los sulfonatos solubles en aceite pueden ser represen-
tados en su mayor parte por las siguientes fórmulas:



25 En las fórmulas anteriores, M es un cation metálico como
se ha descrito anteriormente o hidrógeno; T es un núcleo cí-
clico como, por ejemplo, benceno, naftaleno, antraceno, fe-
nantreno, óxido de difenileno, tiantreno, fenotioxina, sulfu-
ro de difenileno, fenotiazina, óxido de difenilo, sulfuro de
30 difenilo, difenilamina, ciclohexano, naftenos del petróleo,

1 decahidronaftaleno, ciclopentano, etc; R en la fórmula VI
es un grupo alifático como alquilo, alqueno, alcoxi, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo, etc; x es por lo menos 1 y
5 $R_x + T$ contiene un total de por lo menos unos 15 átomos de
carbono. R' en la fórmula VII es un radical alifático que
contiene por lo menos alrededor de 15 átomos de carbono y M
es un cation metálico o hidrógeno. Son ejemplos de tipos del
radical R' los grupos alquilo, alqueno, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo, etc. Son ejemplos específicos de R' los grupos
10 derivados del petrolato, parafinas saturadas e insaturadas y poliolefinas, incluidas las olefinas C_2 , C_3 , C_4 , C_5 ,
 C_6 , etc polimerizadas que contienen alrededor de 15 a 7000 o
más átomos de carbono. Los grupos T, R y R' en las fórmulas
anteriores también pueden contener otros sustituyentes orgánicos o inorgánicos además de los citados anteriormente, tales como, por ejemplo, hidroxilo, mercapto, halógeno, nitro, amino, nitroso, sulfuro, disulfuro, etc. En la fórmula VI,
15 x, y, z y b son por lo menos 1 y análogamente en la fórmula
VII, a, b y d son por lo menos 1.

20 Los siguientes son ejemplos específicos de ácidos sulfónicos solubles en aceite comprendidos dentro de las fórmulas I y II anteriores y se sobreentiende que estos ejemplos sirven también para ilustrar las sales de estos ácidos sulfónicos útiles en esta invención. En otras palabras, por cada ácido sulfónico enumerado se pretende que quede ilustrada
25 también la correspondiente sal metálica neutra y básica del mismo. Estos ácidos sulfónicos son los ácidos sulfónicos
Ca o Ba; los ácidos sulfónicos del bright-stock; los ácidos sulfónicos derivados de las fracciones de aceite lubricante
30 con una viscosidad Saybolt de unos 100 segundos a 100°F

1 (37,8°C) a unos 200 segundos a 210°F (98,9°C); ácidos sulfóni-
cos del petroato; ácidos sulfónicos y polisulfónicos sus-
tituidos con monoparafinas y poliparafinas de, por ejemplo,
5 benceno, naftaleno, fenol, éter difenílico, disulfuro de naf-
taleno, difenilamina, tiofeno, α -cloronaftaleno, etc; otros
ácidos sulfónicos sustituidos tales como ácidos alquilbenceno
sulfónicos (donde el grupo alquilo contiene como mínimo 8 áto-
mos de carbono), ácidos cetilfenolmonosulfuro-sulfónicos,
10 ácido dicetiltiantrendisulfónicos, ácidos dilauril- β -naftil-
sulfónicos, ácidos dicaprilnitronaftalensulfónicos y ácidos
alcarilsulfónicos tales como los ácidos dodecilbencenosulfó-
nicos de "colas".

15 Estos últimos ácidos derivan del benceno que ha sido
alquilado con tetrámeros de propileno o trímeros de isobuteno
para introducir 1, 2, 3 o más sustituyentes C_{12} de cadena ra-
mificada en el anillo bencénico. Las colas de dodecilbenceno,
principalmente mezclas de monododecilbencenos y didodecilben-
cenos, se encuentran como subproductos de la manufactura de
detergentes domésticos. Los productos similares obtenidos de
20 las colas de alquilación formadas durante la manufactura de
alquilsulfonatos lineales (LAS) también son útiles para la
obtención de los sulfonatos utilizados en esta invención.

25 La producción de sulfonatos a partir de los subproduc-
tos de la manufactura de detergentes por reacción con, por
ejemplo, SO_3 , es muy conocida por los expertos en este campo.
Véase, por ejemplo, el artículo "Sulfonates" en "Encyclopedia
of Chemical Technology" de Kirk-Othmer, segunda edición, vol.
19, págs-291 y siguientes, publicada por John Wiley & Sons,
30 N.Y. (1969).

Otras descripciones de sales sulfónicas neutras y bá-

1
sicas y de las técnicas para su obtención pueden encontrarse
en las siguientes patentes estadounidenses: 2.174.110,
2.174.506, 2,174.508, 2.193.824, 2,197.800, 2.202.781,
2.212.786, 2.213.360, 2.228.598, 2.233.676, 2.239.974,
5
2.263.312, 2.276.090, 2.276.097, 2.315.514, 2.319.121,
2.321.022, 2.333.568, 2.333.788, 2,335.259, 2.337.552,
2.346.568, 2.366.027, 2.374.193, 2.383.319, 3.312.618,
3.471.403, 3.488.284, 3.595.790 y 3.798.012. Estas se incor-
poran aquí por referencia a sus descripciones en este aspecto.

10
También están incluidos los ácidos sulfónicos alifáti-
cos como los ácidos parafinsulfónicos, los ácidos parafinsul-
fónicos insaturados, los ácidos parafinsulfónicos hidroxila-
dos, los ácidos hexapropilensulfónicos, los ácidos tetraami-
lensulfónicos, los ácidos poliisobutensulfónicos donde el
15
poliisobuteno contiene de 20 a 7000 o más átomos de carbono,
los ácidos parafinsulfónicos clorados, los ácido nitropara-
finsulfónicos, etc; ácidos sulfónicos cicloalifáticos como
ácidos naftensulfónicos del petróleo, ácidos cetilciclopent-
tilsulfónicos, ácidos laurilciclohexilsulfónicos, ácidos bis-
20
(di-isobutil)ciclohexilsulfónicos, ácidos mono- o poli-para-
finciclohexilsulfónicos, etc.

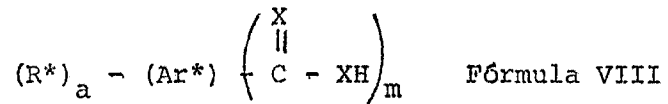
25
Con respecto a los ácidos sulfónicos o a sus sales
aquí descritos y en las reivindicaciones del apéndice, el
uso del término "ácidos sulfónicos del petróleo" o "sulfoná-
tos del petróleo" pretende incluir todos los ácidos sulfónicos
o sus sales derivadas de los productos del petróleo. Un gru-
po especialmente valioso de ácidos sulfónicos del petróleo
son los ácidos sulfónicos caoba (llamados así debido a su
30
color marrón rojizo) obtenidos como subproducto de la manufac

1 tura de los white-oils del petróleo mediante un proceso con
ácido sulfúrico.

5 En general, las sales neutras y básicas de los grupos
IA, IIA y IIB de los ácidos sulfónicos sintéticos y del pe-
tróleo antes descritos son útiles en la práctica de esta in-
vención.

10 Los ácidos carboxílicos a partir de los cuales pueden
prepararse sales neutras y básicas adecuadas para uso en es-
ta invención son los ácidos carboxílicos alifáticos, ciclo-
alifáticos y aromáticos, monobásicos y polibásicos, tales
como los ácidos nafténicos, ácidos alquil- o alquenil-ciclo-
pentanoicos, ácidos alquil- o alquenil-ciclohexanoicos, y
15 ácidos alquil- o alquenil-carboxílicos aromáticos. Los ácidos
alifáticos contienen generalmente por lo menos 8 átomos de
carbono y preferiblemente por lo menos 12 átomos de carbono.
Habitualmente no contienen más de alrededor de 400 átomos
de carbono. En general, si la cadena carbonada alifática es
ramificada, los ácidos son más solubles en aceite para cual-
quier número dado de átomos de carbono. Los ácidos carboxíli-
cos cicloalifáticos y alifáticos pueden ser saturados o insa-
20 turados. Son ejemplos específicos el ácido 2-etilhexanoico,
ácido α -linolénico, ácido maleico sustituido con un tetráme-
ro de propileno, ácido behénico, ácido isoesteárico, ácido
pelargónico, ácido cáprico, ácido palmitoleico, ácido lino-
leico, ácido láurico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido
25 undecílico, ácido dioctilciclopentanocarboxílico, ácido mi-
rístico, ácido dilaurildecahidronaftalencarboxílico, ácido
esteariloctahidroindencarboxílico, ácido palmítico, mezclas
comerciales de dos o más ácidos carboxílicos tales como áci-
30 dos del tall-oil, ácidos rosínicos y similares.

1 Un grupo preferido de ácidos carboxílicos solubles en
aceite, útiles en la preparación de las sales utilizadas en
esta invención, son los ácidos carboxílicos aromáticos so-
lubles en aceite. Estos ácidos son representados por la
5 fórmula general:



10 donde R* es un grupo de base hidrocarburada alifática de
4 átomos de carbono como mínimo y no más de unos 400 áto-
mos de carbono alifáticos, a es un número entero de 1 a 4,
Ar* es un núcleo hidrocarburado aromático polivalente de
hasta unos 14 átomos de carbono y cada símbolo X es indepen-
dientemente un átomo de azufre u oxígeno y m es un número
15 entero de 1 a 4, con la condición de que R* y a son tales
que hay un promedio de por lo menos 8 átomos de carbono ali-
fáticos proporcionados por los grupos R* por cada molécula
de ácido representada por la fórmula VIII. Son ejemplos
de núcleos aromáticos representados por la variable Ar* los
radicales aromáticos polivalentes derivados de benceno, naf-
20 taleno, antraceno, fenantreno, indeno, fluoreno, bifenilo
y similares. En general, el radical representado por Ar*
será un núcleo polivalente derivado del benceno o del naf-
taleno, tal como fenilenos y naftilenos, v.g. metilfenilenos,
etoxifenilenos, nitrofenilenos, isopropilfenilenos, hidro-
25 xifenilenos, mercaptofenilenos, N,N-dietilaminofenilenos,
clorofenilenos, dipropoxinaftilenos, trietilnaftilenos y
núcleos trivalentes, tetravalentes, pentavalentes, etc de
los mismos.

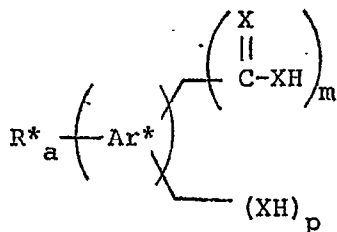
30 Los grupos R* son habitualmente grupos puramente
hidrocarbólicos, de preferencia grupos tales como radicales

1 alquilo o alquenilo. Sin embargo, los grupos R* pueden conte-
ner un pequeño número de sustituyentes como fenilo, ciclo-
alquilo (v.g. ciclohexilo, ciclopentilo, etc) y grupos no
5 hidrocarbonados como nitro, amino, halógeno (v.g. cloro, bro-
mo, etc), alcoxi inferior, alquil(inferior)mercapto, susti-
tuyentes oxo (es decir, =O), grupos tio (es decir, =S), gru-
pos interruptores como -NH-, -O-, -S- y similares, siempre
que se conserve el carácter esencialmente hidrocarburado del
grupo R*. El carácter hidrocarburado se conserva para los
10 fines de la invención siempre que cualquier átomo distinto
del carbono presente en los grupos R* no constituya más de
alrededor del 10 % del peso total de los grupos R*.

Son ejemplos de grupos R* los radicales butilo,
isobutilo, pentilo, octilo, nonilo, dodecilo, docosilo, te-
15 tracontilo, 5-clorohexilo, 4-etoxipentilo, 4-hexenilo, 3-ci-
clohexilooctilo, 4-(p-clorofenil)octilo, 2,3,5-trimetilhepti-
lo, 4-etil-5-metilooctilo y sustituyentes derivados de olefi-
nas polimerizadas como policloroprenos, polietilenos, poli-
propilenos, poliisobutilenos, copolímeros de etileno-propi-
20 leno, polímeros olefínicos clorados, copolímeros de etileno-
propileno oxidados y similares. Análogamente, el grupo Ar*
puede contener sustituyentes no hidrocarbурados, por ejemplo
sustituyentes diversos como alcoxi inferior, alquil(inferior)-
mercapto, nitro, halógeno, alquilo o alquenilo de menos de
25 4 átomos de carbono, hidroxilo, mercapto y similares.

Un grupo de ácidos carboxílicos especialmente úti-
les son los de fórmula:

1

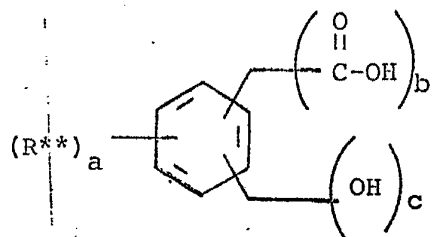


(Fórmula IX)

5

donde R*, X, Ar*, m y a son los definidos en la fórmula VIII y p es un número entero de 1 a 4, habitualmente 1 o 2. Dentro de este grupo, una clase especialmente preferida de ácidos carboxílicos solubles en aceite son los de fórmula:

10



Fórmula X

15

donde R** en la fórmula X es un grupo hidrocarburo alifático que contiene como mínimo alrededor de 4 a 400 átomos de carbono, a es un número entero de 1 a 3, b es 1 o 2, c es 0, 1 o 2 y preferiblemente 1, con la condición de que R** y a son tales que las moléculas de ácido contienen por lo menos un promedio de alrededor de 12 átomos de carbono alifáticos en los sustituyentes hidrocarburoados alifáticos por molécula de ácido. Y dentro de este último grupo de ácidos carboxílicos solubles en aceite, son especialmente útiles los ácidos salicílicos sustituidos con un hidrocarburo alifático, donde cada sustituyente hidrocarburo alifático contiene por término medio un mínimo de unos 16 átomos de carbono por sustituyente y de 1 a 3 sustituyentes por molécula. Las sales se preparan a partir de estos ácidos salicílicos donde los sustituyen

20

25

30

1 tes hidrocarburos alifáticos derivan de olefinas polimeri-
zadas, especialmente 1-monoolefinas inferiores polimerizadas,
como polietileno, polipropileno, poliisobutileno, copolíme-
ros de etileno/propileno y similares y con un número medio
5 de átomos de carbono de unos 30 a unos 400.

Los ácidos carboxílicos correspondientes a las fórmulas VIII-IX son muy conocidos o pueden ser preparados por procedimientos conocidos en la técnica. Los ácidos carboxílicos del tipo ilustrado por las fórmulas anteriores y los procedimientos para la preparación de sus sales metálicas neutras
10 y básicas son conocidos y están descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 2.197.832, 2.197.835, 2.252.662, 2.252.664, 2.714.092, 3.410.798 y 3.595.791.

Otro tipo de sales carboxílicas neutras y básicas
15 utilizadas en esta invención son las derivadas de los alquilsuccinatos de fórmula general:



20 donde R* es el definido anteriormente en la fórmula VIII. Estas sales y los medios de preparación de las mismas están descritos en las patentes estadounidenses 3.271.130, 3.567.637 y 3.632.510, que se incorporan aquí por referencia a este aspecto.

Otras patentes que describen específicamente técnicas para la preparación de sales básicas de los ácidos sulfónicos, de los ácidos carboxílicos y de las mezclas de dos cualesquiera o más de estos ácidos aquí descritos son las patentes
25 estadounidenses 2.501.731, 2.616.904, 2.616.905, 2.616.906, 2.616.911, 2.616.924, 2.616.925, 2.617.049, 2.777.874, 3.027.325, 3.256.186, 3.282.835, 3.384.585, 3.373.108,
30 3.365.396, 3.342.733, 3.320.162, 3.312.618, 3.318.809,

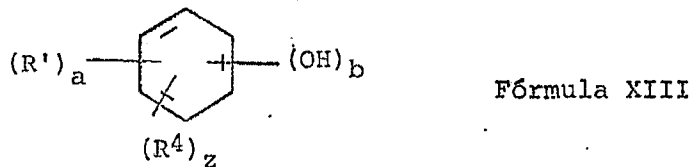
1 3.471.403, 3.488.284, 3.595.790 y 3.629.109. Las descripciones de estas patentes se incorporan a esta memoria por sus descripciones en este aspecto así como por sus descripciones de sales metálicas básicas adecuadas específicas.

5 Las sales neutras y básicas de los fenoles (generalmente conocidas por fenatos) también son útiles en las composiciones de esta invención y son conocidas por los expertos en este campo. Los fenoles a partir de los cuales se forman estos fenatos son los de fórmula general



donde R^* , n , Ar^* , X y m tienen los mismos significados y preferencias aquí descritos al hacer referencia a la fórmula VIII. También son aplicables los mismos ejemplos descritos en relación con la fórmula VIII.

15 Una clase de fenatos asequibles son los preparados a partir de fenoles de fórmula general:



25 donde a es un número entero de 1 a 3, b es 1 o 2, z es 0 o 1, R' en la fórmula XIII es un sustituyente de base hidrocarburada esencialmente saturado con un promedio de 30 a unos 400 átomos de carbono alifáticos y R^4 está seleccionada entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno.

30 Una clase particular de fenatos para uso en esta invención son los fenatos sulfurados de metales del grupo IIA básicos (es decir, superbasificados, etc) preparados por sulfatación de un fenol como los descritos anteriormente con un

1 agente sulfurante como azufre, haluro de azufre o un sulfuro
o hidrosulfuro. Las técnicas para la preparación de estos
fenatos sulfurados están descritas en las patentes estadouni-
denses 2.680.096, 3.036.971 y 3.775.321, que se incorporan
5 aquí por referencia a sus descripciones en este aspecto.

Otros fenatos útiles son los preparados a partir
de fenoles que han sido unidos a través de puentes de alqui-
leno (v.g. metileno). Estos se preparan por reacción de feno-
les de un solo anillo o de varios anillos con aldehidos o ce-
10 tonas, típicamente en presencia de un catalizador ácido o
básico. Estos fenatos unidos así como los fenatos sulfurados
están descritos con detalle en la patente estadounidense
3.350.038, especialmente en las columnas 6-8 de la misma, que
se incorpora aquí por referencia a sus descripciones en este
15 aspecto.

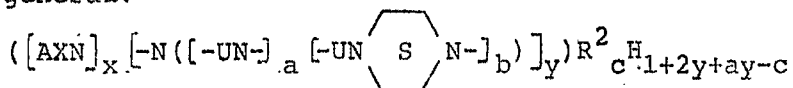
Naturalmente, pueden utilizarse en las composicio-
nes de esta invención mezclas de dos o más sales neutras y
básicas de los ácidos orgánicos del azufre, de los ácidos car-
boxílicos y de los fenoles antes descritos. Habitualmente las
20 sales neutras y básicas serán las sales de sodio, litio, mag-
nesio, calcio o bario, incluidas las mezclas de dos o más
de cualesquiera de ellas.

(B) (II) La hidrocarbíl-amina

25 Las hidrocarbíl-aminas utilizadas en la preparación
de las composiciones de esta invención son conocidas por los
expertos en este campo y están descritas en varias patentes.
Entre estas se encuentran las patentes estadounidenses
3.275.554, 3.438.757, 3.454.555, 3.565.804, 3.755.433 y
3.822.209. Estas patentes se incorporan aquí por referencia a
30 su descripción de las hidrocarbíl-aminas adecuadas para uso en

1 esta invención, incluido su método de preparación.

Una hidrocarbílamina típica responde a la fórmula general:



Fórmula XIV

10 donde A es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxihidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono; X es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxihidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono y puede estar unido a A para formar un anillo de 5 o 6 miembros en el anillo y hasta 12 átomos de carbono; U es un grupo alquileo de 2 a 10 átomos de carbono; R² es un grupo hidrocarburo alifático de unos 30 a 400 átomos de carbono; a es un número entero de 0 a 10; b es un número entero de 0 a 1; a+2b es un número entero de 1 a 10; c es un número entero de 1 a 5 y por término medio está comprendido entre 1 y 4 y es igual o menor que el número de átomos de nitrógeno en la molécula; x es un número entero de 0 a 1; y es un número entero de 0 a 1 y x+y es igual a 1.

15 Al interpretar esta fórmula, se sobreentiende que los grupos R² y los átomos de hidrógeno están unidos a las valencias no satisfechas del nitrógeno contenido dentro de los corchetes en la fórmula. Así, por ejemplo, esta fórmula comprende otras fórmulas subgenéricas donde el grupo R² está unido a los nitrógenos terminales y fórmulas subgenéricas isoméricas donde está unido a átomos de nitrógeno no terminales. Los átomos de nitrógeno no unidos a un grupo R² pueden contener un hidrógeno o un sustituyente AXN.

20 Entre las hidrocarbíl-aminas útiles en esta invención y abarcadas por la fórmula anterior se encuentran las

1 donde R² es un grupo hidrocarburo alifático de unos 30 a
unos 400 átomos de carbono, A es hidrógeno, hidrocarbilo de
5 1 a 10 átomos de carbono o hidroxihidrocarbilo de 1 a 10 áto-
mos de carbono y U es un grupo alquilo de 2 a 10 átomos de
carbono. Estas hidrocarbilo-aminohidrocarbilmorfolinas así
como las poliaminas descritas por la fórmula XV se encuen-
tran entre las hidrocarbilo-aminas típicas utilizadas para
preparar las composiciones de esta invención.

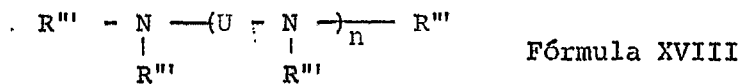
(B) (III) Los compuestos nitrogenados acilados

10 Los expertos en este campo conocen varios compues-
tos nitrogenados acilados con un sustituyente de 10 átomos
de carbono alifáticos como mínimo y preparados por reacción
de un agente acilante del tipo de ácido carboxílico con un
compuesto amínico. En estas composiciones, el agente acilan-
15 te está unido al compuesto amínico a través de un enlace
imido, amido, amidino o aciloxiamonio. El sustituyente de
10 átomos de carbono alifáticos puede estar en cualquier
porción de la molécula derivada del agente acilante del tipo
de ácido carboxílico o en la porción de la molécula deriva-
20 da del compuesto amínico. Sin embargo, es preferible que se
encuentre en la porción del agente acilante. El agente aci-
lante puede variar desde ácido fórmico y sus derivados aci-
lantes hasta agentes acilantes con sustituyentes alifáticos
de alto peso molecular, de hasta 5000, 10.000 o 20.000 átomos
25 de carbono. Los compuestos amínicos pueden variar entre el
propio amoniaco y las aminas que contienen sustituyentes ali-
fáticos de hasta unos 30 átomos de carbono.

30 Una clase típica de compuestos amínicos acilados
útil en la preparación de las composiciones de esta inven-
ción es la obtenida por reacción de un agente acilante con

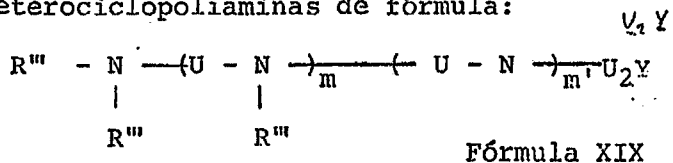
1 un sustituyente alifático de 10 átomos de carbono como mínimo y un compuesto nitrogenado caracterizado por la presencia de un grupo -NH por lo menos. Típicamente, el agente acilante será un ácido monocarboxílico o policarboxílico
 5 (o sus equivalentes reactivos), tales como ácido succínico o propiónico sustituidos y el compuesto amínico será una poliamina o mezcla de poliaminas, en el caso más típico una mezcla de etilenpoliaminas. El sustituyente alifático en dichos agentes acilantes con frecuencia contiene por lo menos
 10 alrededor de 50 átomos de carbono y hasta unos 400. Habitualmente pertenece a la misma clase genérica que el grupo R' de los aminofenoles (A) y, por lo tanto, las preferencias, ejemplos y limitaciones allí descritas en relación con R' son igualmente aplicables a este sustituyente alifático. Son
 15 ilustrativos de los compuestos amínicos útiles en la preparación de estos compuestos acilados los siguientes:

(1) polialquilenpoliaminas de fórmula general:

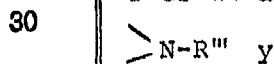


20 donde cada R''' es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo de base hidrocarburada C₁₋₁₂, con la condición de que por lo menos un radical R es un átomo de hidrógeno; n es un número entero de 1 a 10 y U es un grupo alquileo C₂₋₁₀;

(2) heterociclopoliaininas de fórmula:



25 donde R''' y U son los definidos anteriormente, m es 0 o un número entero de 1 a 10, m' es un número entero de 1 a 10 e Y es un átomo de oxígeno o de azufre divalente o un grupo



1 (3) poliaminas aromáticas de fórmula general:



5 donde Ar es un núcleo aromático de 6 a unos 20 átomos de carbono, cada radical R^m es el definido anteriormente e y es un número entero de 2 a 8 aproximadamente. Son ejemplos específicos de las polialquilenpoliaminas (1) la etilendiamina, tetra(etilen)pentamina, tri(trimetilen)tetramina, 1,2-propilendiamina, etc. Son ejemplos específicos de las heterociclo-poliaminas (2) la N-2-aminoetilpiperazina, N-2 y N-3-aminopropilmorfolina, N-3-(dimetilamino)propilpiperazina, etc. Son ejemplos específicos de las poliaminas aromáticas (3) las diversas fenilendiaminas isoméricas, las diversas nafilendiaminas isoméricas, etc.

15 Muchas patentes han descrito compuestos nitrogenados acilados útiles, entre ellas las patentes estadounidenses 3.172.892, 3.219.666, 3.282.746, 3.310.492, 3.341.542, 3.444.170, 3.455.831, 3.455.832, 3.576.743, 3.630.904, 3.632.511 y 3.840.763. Un compuesto nitrogenado acilado típico de esta clase es el preparado por reacción de un agente acilante del tipo de anhídrido poli(isobuten)succínico (v.g. anhídrido, ácido, éster, etc) donde el sustituyente poli(isobuteno) contiene alrededor de 50 a 400 átomos de carbono, con una mezcla de etilenpoliaminas de 3 a unos 7 átomos de nitrógeno amínico por etilenpoliamina y alrededor de 1 a unas 6 unidades etilénicas, preparadas por condensación de amoníaco con cloruro de etileno. A la vista de la amplia descripción de este tipo de compuestos amínicos acilados, no es necesario aquí discutir su naturaleza y el método de preparación. En lugar de ello, incorporamos aquí por referencia las patentes estadounidenses antes citadas en lo re-

20

25

30

1 lativo a su descripción de los compuestos amínicos acilados
y de su método de preparación.

5 Otro tipo de compuesto nitrogenado acilado perte-
neciente a esta clase es el obtenido por reacción de las
alquilenaminas antes descritas con los ácidos o anhídridos
succínicos sustituidos antes descritos y con los ácidos mono-
carboxílicos alifáticos de 2 a unos 22 átomos de carbono. En
10 estos tipos de compuestos nitrogenados acilados, la relación
molar de ácido succínico a ácido monocarboxílico oscila apro-
ximadamente entre 1:0,1 y 1:1. Son típicos de los ácidos mo-
nocarboxílicos el ácido fórmico, ácido acético, ácido dode-
canoico, ácido butanoico, ácido oleico, ácido esteárico, la
mezcla comercial de isómeros de ácido esteárico conocida por
ácido isoesteárico, ácido tolílico, etc. Estos materiales
15 están descritos con más detalle en las patentes estadouniden-
ses 3.216.936 y 3.250.715, que se incorporan aquí por refe-
rencia a sus descripciones en este aspecto.

20 Todavía otro tipo de compuesto nitrogenado acila-
do útil en la preparación de las composiciones de esta inven-
ción es el producto de la reacción de un ácido monocarboxí-
lico graso de unos 12 a 30 átomos de carbono y las alquilen-
aminas antes descritas, típicamente etilen-, propilen- o tri-
metilen-poliaminas conteniendo de 2 a 8 grupos amino y mez-
clas de las mismas. Los ácidos monocarboxílicos grasos son
25 generalmente mezclas de ácidos carboxílicos grasos de cadena
lineal y ramificada, conteniendo de 12 a 30 átomos de carbo-
no. Un tipo ampliamente utilizado de compuesto nitrogenado
acilado se prepara por reacción de las alquilenpoliaminas
antes descritas con una mezcla de ácidos grasos constituida
30 por 5 a unos 30 moles por ciento de ácido de cadena lineal y

1 alrededor de 70 a 95 moles por ciento de ácidos grasos de
cadena ramificada. Entre las mezclas comerciales se encuen-
tran las conocidas en el mercado por ácido isoesteárico. Es-
tas mezclas se obtienen como subproducto de la dimerización
5 de ácidos grasos insaturados como se describe en las paten-
tes estadounidenses 2.812.342 y 3.260.671.

Los ácidos grasos de cadena ramificada también
pueden incluir aquellos donde la ramificación no es de carác-
ter alquílico, como la encontrada en el ácido fenil- y ciclo-
10 hexil-esteárico y en los ácidos cloroesteáricos. Los produc-
tos de ácido carboxílico graso de cadena ramificada/alquilen-
poliamina han sido descritos ampliamente en la técnica. Véan-
se, por ejemplo, las patentes estadounidenses 3.110.673,
3.251.853, 3.326.801, 3.337.459, 3.405.064, 3.429.674,
15 3.468.639 y 3.857.791. Estas patentes se incorporan aquí
por referencia a su descripción de los condensados de ácidos
grasos/poliaminas y de su uso en formulaciones de aceites
lubricantes.

20 (B) (IV) Los condensados nitrogenados de fenoles, aldehidos
y compuestos amínicos

Los condensados de fenol/aldehido/compuesto amíni-
co útiles para preparar las composiciones de esta invención
comprenden los denominados genéricamente condensados de
Mannich. En general se preparan por reacción simultánea o
25 consecutiva de por lo menos un compuesto que contiene hidró-
geno activo, tal como un fenol sustituido con un hidrocarburo
(v.g. un alquifenol donde el grupo alquilo contiene como
mínimo alrededor de 30 y hasta unos 400 átomos de carbono),
conteniendo por lo menos un átomo de hidrógeno unido a un
30 carbono aromático, con por lo menos un aldehido o un material

1 productor de aldehído (típicamente formaldehído o un precur-
sor del formaldehído) y por lo menos un compuesto amínico o
5 poliamínico conteniendo como mínimo un grupo NH. Los compues-
tos amínicos incluyen las monoaminas primarias o secundarias
con sustituyentes hidrocarbúridos de 1 a 30 átomos de carbo-
no o sustituyentes hidroxihidrocarbúridos de 1 a unos 30
átomos de carbono. Otro tipo de compuesto amínico típico son
las poliaminas descritas en la discusión de los compuestos
nitrogenados acilados.

10 Son monoaminas ilustrativas la metiletilamina, me-
tiloctadecilamina, anilina, dietilamina, dietanolamina, di-
propilamina, etc. Las siguientes patentes estadounidenses
contienen amplias descripciones de condensados de Mannich
que pueden ser utilizados en la preparación de las composi-
15 ciones de esta invención:

PATENTES ESTADOUNIDENSES

2.459.112	3.413.347	3.558.743
2.962.442	3.442.808	3.586.629
2.984.550	3.448.047	3.591.598
20 3.036.003	3.454.497	3.600.372
3.166.516	3.459.661	3.634.515
3.236.770	3.461.172	3.649.229
3.355.270	3.493.520	3.697.574
3.368.972	3.539.633	

25 Estas patentes se incorporan aquí por referencia
a sus descripciones relativas a la producción y uso de los
condensados de Mannich en las composiciones lubricantes.

30 En las composiciones de esta invención también
pueden emplearse los condensados preparados a partir de reac-
tivos sulfurados. Estos condensados que contienen azufre es-

1 tán descritos en las patentes estadounidenses 3.368.972,
3.649.229, 3.600.372, 3.649.659 y 3.741.896. Estas patentes
también se incorporan aquí por referencia a su descripción
de los condensados de Mannich conteniendo azufre. En gene-
5 ral, los condensados empleados en la preparación de las com-
posiciones de esta invención se obtienen a partir de un fe-
nol que contiene un sustituyente alquilo de unos 6 a unos
400 átomos de carbono, más típicamente de 30 a unos 250 áto-
mos de carbono. Estos condensados típicos se preparan a par-
10 tir de formaldehído o un aldehído alifático C₂₋₇ y un com-
puesto amínico como los utilizados en la preparación de los
compuestos nitrogenados acilados descritos bajo el epígrafe
(B) (III).

15 Estos condensados preferidos se preparan por reac-
ción de alrededor de un mol de compuesto fenólico con alre-
dedor de 1 a 2 moles de aldehído y alrededor de 1 a 5 equi-
valentes de un compuesto amínico (un equivalente de compues-
to amínico es su peso molecular dividido por el número de
grupos =NH presente). Las condiciones bajo las cuales se
20 llevan a cabo estas reacciones de condensación son conocidas
por los expertos en este campo, como ponen en evidencia las
patentes antes mencionadas. Por lo tanto, estas patentes
también se incorporan aquí por referencia a sus descripciones
relativas a las condiciones de reacción.

25 Una clase especialmente preferida de productos de
condensación para uso en esta invención son los preparados
mediante un "proceso en dos etapas" como el descrito en la
solicitud de patente estadounidense coasignada 451.644, pre-
sentada el 15 de Marzo de 1974. En pocas palabras, estos
30 condensados nitrogenados se preparan (1) haciendo reaccionar por

1 lo menos un compuesto hidroxiaromático conteniendo un sus-
tituyente de base alifática o de base cicloalifática que
contiene por lo menos alrededor de 30 átomos de carbono y
5 hasta unos 400 átomos de carbono, con un aldehído alifático
inferior C₁₋₇ o un polímero reversible del mismo, en presen-
cia de un reactivo alcalino tal como un hidróxido de metal
alcalino, a una temperatura de hasta unos 150°C; (2) neutra-
lizando esencialmente la mezcla de reacción intermedia así
formada y (3) haciendo reaccionar la mezcla intermedia neu-
10 tralizada con por lo menos un compuesto amínico que contiene
como mínimo un grupo -NH.

Más preferiblemente, estos condensados en dos eta-
pas se preparan a partir de (a) fenoles con un sustituyente
de base hidrocarburada de unos 30 a unos 250 átomos de car-
15 bono, derivando dicho sustituyente de un polímero de propi-
leno, 1-buteno, 2-buteno o isobuteno y (b) formaldehído, o
un polímero reversible del mismo (v.g. trioxano, paraformal-
dehído) o un equivalente funcional del mismo (v.g. metilal)
y (c) una alquilenpoliamina tal como las etilenpoliaminas
20 de 2 a 3 átomos de nitrógeno. Otros detalles relativos a
esta clase preferida de condensados pueden encontrarse en
la solicitud de patente estadounidense n° 451.644 antes ci-
tada, que se incorpora aquí por referencia a su descripción
relativa a los condensados en dos etapas.

25 Los siguientes ejemplos ilustrativos específicos
describen la forma de preparar los aminofenoles y los deter-
gentes/dispersantes que constituyen las composiciones de es-
ta invención. En estos ejemplos, así como en esta memoria y
en las reivindicaciones del apéndice, todos los porcentajes,
30 partes y relaciones se dan en peso, salvo indicación expresa

1 en contrario. Las temperaturas se dan en grados centígrados
(°C) salvo indicación expresa en contrario.

EJEMPLO 1A

5 Se calienta a 60°, hasta homogeneidad, una mezcla
de 4578 partes de un poliisobuten-fenol preparado por alqui-
lación catalizada con trifluoruro de boro/fenol de fenol con
un poliisobuteno con un peso molecular promedio en número
de 1000 aproximadamente (osmometría en fase de vapor), 3052
partes de aceite mineral diluyente y 725 partes de esencia
10 textil. Después de enfriar a 30°, se añaden a la mezcla
319,5 partes de ácido nítrico 16M en 600 partes de agua. Es
necesario enfriar para mantener la temperatura de la mezcla
por debajo de 40°. Después la mezcla de reacción se agita
durante 2 horas más y se transfiere a una segunda vasija de
15 reacción una parte alícuota de 3710 partes. Esta segunda
porción se trata con 127,8 partes adicionales de ácido nítri-
co 16M en 130 partes de agua, a 25-30°. La mezcla de reac-
ción se agita durante hora y media y después se destila a
220°/30 torr. Por filtración se obtiene una solución oleosa
20 del compuesto intermedio deseado (IA).

EJEMPLO 1B

Se carga en un autoclave de tamaño apropiado una
mezcla de 810 partes de la solución oleosa del compuesto
intermedio (IA) descrito en el Ejemplo 1A, 405 partes de
25 alcohol isopropílico y 405 partes de tolueno. Se agregan 0,81
partes del catalizador óxido de platino y el autoclave se
evacúa y se purga con nitrógeno cuatro veces para eliminar
cualquier aire residual. Se introduce hidrógeno en el auto-
clave a una presión de 29-55 psig (2,0-3,8 kg/cm² manométricos)
30 mientras el contenido se agita y se calienta a 27-92°

1 durante un total de 13 horas. El hidrógeno residual en ex-
ceso se separa de la mezcla de reacción por evacuación y
5 purga con nitrógeno cuatro veces. Después la mezcla de reac-
ción se filtra a través de tierra de diatomeas y el filtra-
do se destila para dar una solución oleosa del aminofenol de-
seado. Esta solución contiene 0,578 % de nitrógeno.

EJEMPLO 2

10 Se hace borboteaar dióxido de carbono a una tempe-
ratura de 78-85°, durante 7 horas, a un caudal de unos 3
pies³ (84 litros) de dióxido de carbono por hora, a través
de una mezcla de 906 partes de una solución oleosa de un
ácido alquilfenilsulfónico (con un peso molecular promedio
15 de 450, osmometría en fase de vapor), 564 partes de aceite
mineral, 600 partes de tolueno, 98,7 partes de óxido magné-
sico y 120 partes de agua. La mezcla de reacción se agita
constantemente durante la carbonatación. Después de la car-
bonatación, la mezcla de reacción se destila a 165°/20 torr
y se filtra el residuo. El filtrado es una solución oleosa
20 del sulfonato magnésico sobrebasificado deseado, con una
relación de metal de 3 aproximadamente.

EJEMPLO 3

25 Se separa un anhídrido poliisobutenilsuccínico por
reacción de un poli(isobuteno)clorado (con un contenido medio
en cloro del 4,3 % y un promedio de 82 átomos de carbono)
con anhídrido maleico a unos 200°. El anhídrido poliisobute-
nilsuccínico resultante tiene un índice de saponificación de
90. A una mezcla de 1246 partes de este anhídrido succínico
y 1000 partes de tolueno se añaden a 25° 76,6 partes de óxido
30 bórico. La mezcla se calienta a 115°C y se añaden gota a gota,
a lo largo de un periodo de una hora, 125 partes de agua. Des-

1 pués la mezcla se calienta a reflujo a 150°C hasta que ha
reaccionado la totalidad del óxido bórico. Por destilación
y filtración se obtiene un filtrado con un contenido en ba-
rio del 4,71 %.

5 EJEMPLO 4

Se calienta a reflujo una mezcla de 1500 partes
de poli(isobuteno)clorado (con un peso molecular de 950 apro-
ximadamente y un contenido en cloro del 5,6 %), 285 partes
de una alquilenpoliamina con una composición promedia corres-
pondiente estequiométricamente a la tetraetilenpentamina y
10 1200 partes de benceno. La temperatura de la mezcla se ele-
va después lentamente a lo largo de un periodo de 4 horas
hasta 170°, mientras se separa benceno. La mezcla enfriada
se diluye con un volumen igual de hexanos mixtos y etanol
15 absoluto (1:1). Esta mezcla se calienta a reflujo y a la mis-
ma se agrega un tercio de volumen de solución acuosa de car-
bonato sódico al 10 %. Después de agitar, la mezcla se deja
enfriar y se separan las fases. La fase orgánica se lava
con agua y se destila para dar la poliisobutenilpoliamina de-
20 seada con un contenido en nitrógeno del 4,5 %.

EJEMPLO 5

Se calienta a 150°C, mientras se separa el azeótro-
po de agua/tolueno, una mezcla de 140 partes de tolueno y
400 partes de un anhídrido poliisobutenilsuccínico (prepara-
do a partir de poli(isobuteno) con un peso molecular de 850
aproximadamente, osmometría en fase de vapor), con un índice
de saponificación de 109 y 63,6 partes de una mezcla de eti-
lenaminas con una composición promedia cuya estequiometría
corresponde a la de la tetraetilenpentamina. Después la mez-
30 cla de reacción se calienta a 150°C a presión reducida hasta

1 que deja de destilar el tolueno. La poliamina acilada residual presenta un contenido en nitrógeno del 4,7 %.

EJEMPLO 6

5 A 1133 partes de una dietilentriamina comercial calentada a 110-150° se añaden lentamente 6820 partes de ácido isoesteárico, durante un periodo de 2 horas. La mezcla se mantiene a 150° durante una hora y después se calienta a 180° durante una hora más. Finalmente la mezcla se calienta a 205° durante media hora; durante esta calefacción, se hace pasar nitrógeno a través de la mezcla para separar las sustancias volátiles. La mezcla se mantiene a 205-230° durante un total de 11,5 horas y después se destila a 230°/20 torr para dar la poliamina acilada deseada como residuo que contiene 6,2 % de nitrógeno.

15

EJEMPLO 7

20 A una mezcla de 50 partes de polipropilfenol (con un peso molecular de 900 aproximadamente, osmometría en fase de vapor), 500 partes de aceite mineral (un aceite parafínico refinado con disolvente, con una viscosidad de 100 SUS a 100°F, 37,8°C) y 130 partes de una solución acuosa de dimetilamina al 9,5 % (equivalente a 12 partes de amina) se añaden gota a gota, a lo largo de una hora, 22 partes de una solución acuosa al 37 % de formaldehído (correspondiente a 8 partes de aldehído). Durante la adición, la temperatura de reacción se aumenta lentamente hasta 100° y se mantiene en ese punto durante 3 horas mientras se hace pasar nitrógeno por la mezcla. A la mezcla de reacción enfriada se añaden 100 partes de tolueno y 50 partes de alcoholes butílicos mixtos. La fase orgánica se lava tres veces con agua hasta neutralidad frente al papel de tornasol y la fase orgánica se

25

30

1 filtra y destila a 200°/5-10 torr. El residuo es una solución oleosa del producto final conteniendo 0,45 % de nitrógeno.

EJEMPLO 8

5 Se prepara a 90°C una mezcla de 140 partes (en peso) de un aceite mineral, 174 partes de un anhídrido poli-
(isobuten)(peso molecular 100) succínico con un índice de saponificación de 105 y 23 partes de ácido isoesteárico. A esta
mezcla se añaden 17,6 partes de una mezcla de polialquilen-
10 aminas con una composición global correspondiente a la de la tetraetilenpentamina a 80-100°C, durante un periodo de 1,3 horas. La reacción es exotérmica. Se hace pasar nitrógeno a través de la mezcla a 225°C, a un caudal de 5 libras (2,27 kg) por hora, durante 3 horas, obteniéndose 47 partes de
15 un destilado acuoso. La mezcla se seca a 225°C durante una hora, se enfría a 110°C y se filtra para obtener el producto final deseado en solución oleosa.

Los aceites lubricantes en los que son útiles las combinaciones aditivas nitrogenadas de esta invención pueden
20 ser de origen sintético, animal, vegetal o mineral (v.g. petróleo). Normalmente se utilizan aceites minerales debido a su disponibilidad, utilidad general y bajo precio de coste. En ciertas aplicaciones, pueden utilizarse aceites pertenecientes a una de las otras tres clases. Por ejemplo,
25 frecuentemente se utilizan aceites sintéticos de poliéster (v.g. adipato de didodecilo y tetracaprilato de pentaeritritol), especialmente en la lubricación de motores a reacción. Con frecuencia pueden emplearse mezclas de aceites dentro de una de las cuatro clases o entre dichas clases. En general,
30 los aceites lubricantes utilizados serán aceites fluí-

1 dos cuya viscosidad oscila aproximadamente entre 40 SUS
(Segundos Universales Saybolt) a 37,5° y 200 SUS a 99°. Las
combinaciones aditivas de esta invención se emplean normal-
mente en una proporción que oscila entre 0,5 y unas 30 par-
5 tes en peso de combinación por cada 100 partes de aceite.

Esta invención también considera el uso de otros
aditivos en las composiciones de aceites lubricantes de es-
ta invención. Entre estos aditivos se encuentran tipos con-
vencionales de aditivos como antioxidantes, agentes para
10 presiones extremas, agentes inhibidores de la corrosión,
depresores del punto de fluidez, agentes estabilizantes del
color, agentes antiespumantes y otros materiales aditivos
conocidos en general por los expertos en la técnica de formu-
lación de composiciones de aceites lubricantes.

15 Como se ha indicado antes, las composiciones nitro-
genadas de esta invención son especialmente útiles en la for-
mulación de nuevos aceites lubricantes para uso en motores
de dos ciclos. En general, las composiciones de aceites lu-
bricantes para motores de dos ciclos de esta invención con-
20 tienen alrededor de 98 a 50 % de aceite o de una mezcla de
aceites de viscosidad lubricante. Las composiciones típicas
contienen alrededor de 90 a 60 % de aceite. Los aceites
actualmente preferidos son los aceites minerales y las mez-
clas de aceites minerales-polímeros sintéticos y/o aceites
25 ésteres sintéticos. Los polibutenos de pesos moleculares
comprendidos aproximadamente entre 250 y 1000 (medidos por
osmometría en fase de vapor) y los aceites ésteres de ácidos
grasos de polioles como pentaeritritol y trimetilolpropano
son aceites sintéticos típicos utilizados en la preparación
30 de estos aceites para motores de dos ciclos.

1 Estas composiciones oleosas contienen alrededor
de 2 a 30 %, típicamente alrededor de 5 a 20 %, de por lo
menos uno de los aminofenoles antes descritos y alrededor
de 1 a 30 %, típicamente de 2 a alrededor del 20 %, de por
5 lo menos un detergente/dispersante. La relación (en peso)
de aminofenol a detergente/dispersante en estos aceites va-
ría aproximadamente entre 1:10 y 10:1. También puede haber
presente otros aditivos tales como mejoradores del índice
de viscosidad (IV), agentes de lubricidad, antioxidantes,
10 agentes copulantes, depresores del punto de fluidez, agentes
para presiones extremas, estabilizantes del color y agentes
antiespumantes.

Los mejoradores poliméricos del índice de viscosi-
dad han sido y están siendo utilizados como sustitución del
15 bright-stock para aumentar la resistencia de la película
lubricante y la lubricación y/o para aumentar la limpieza del
motor. Puede utilizarse un colorante con fines de identifica-
ción y para indicar si un combustible para motores de dos ci-
clos contiene lubricante. A algunos productos se incorporan
20 agentes copulantes tales como agentes tensoactivos orgánicos
para conseguir mayores solubilidades del componente y mayor
tolerancia para el agua de la mezcla de combustible/lubricante.

En aplicaciones especiales, tales como motores de
25 carreras y para relaciones muy altas de combustible/lubrican-
te, se utilizan agentes antidesgaste y mejoradores de la lu-
bricidad, especialmente sustitutos de aceite de esperma sul-
furado y otros ácidos grasos y aceites vegetales, tales como
aceite de castor. Algunas veces se emplean formadores de com-
plejos o modificadores de los depósitos en la cámara de com-
30 bustión para conseguir una mayor duración de la bujía y para

1 eliminar los depósitos de carbono. Pueden utilizarse para esta aplicación los compuestos halogenados y/o materiales conteniendo fósforo.

5 A las formulaciones de aceites para dos ciclos se incorporan y pueden incorporarse inhibidores del orín y de la corrosión de todos los tipos. Algunas veces se utilizan odorantes o desodorantes por razones estéticas.

10 También pueden emplearse en las composiciones oleosas de esta invención agentes mejoradores de la lubricidad tales como polímeros sintéticos (v.g. poliisobuteno con un peso molecular promedio en número de 750 a 15.000 aproximadamente, medido por osmometría en fase de vapor o por cromatografía de permeación de gel), poliol-éteres (v.g. poli-(oxietilen-oxipropilen)éteres) y aceites ésteres (v.g. los aceites ésteres antes descritos). También pueden emplearse para este fin las fracciones de aceites naturales tales como bright-stocks (los productos relativamente viscosos formados durante la manufactura convencional de aceites lubricantes a partir de petróleos). Habitualmente se encuentran en el aceite para motores de dos ciclos en una proporción de 3 a 20 % aproximadamente de la composición oleosa total.

20 También pueden incluirse en las composiciones oleosas de esta invención diluyentes como naftas de petróleo que hierven entre 39 y 90° (v.g. disolvente Stoddard), típicamente en una proporción de 5 a 25 %.

25 La Tabla I describe varias composiciones lubricantes de aceite para motores de dos ciclos, ilustrativas de esta invención.

TABLA I

Mezclas de aceites para motores de dos ciclos

Ej.	Aminofenol ² del Ejem- plo 1	Detergente-disper- sante ²		Aceite ¹
		Ejemplo	Cantidad	Cantidad, partes en peso
A	6	2	2	92
B	3	2	1	96
C	10,6	6	2,1	87,3
D	7,5	4	3,5	89
E	6	3	2	92
F	15	5	3	82

1

En todas las mezclas se utiliza el mismo aceite de base; este aceite es una fracción de aceite parafínico extraído con disolvente neutro 650, con un 20 % en volumen de disolvente Stoddard y conteniendo 9 partes en peso por cada 100 partes de mezcla final de un bright-stock con una viscosidad de 150 SUS a 100°F (37,8°C).

2

Partes en peso de la solución oleosa descrita en los ejemplos indicados

En algunos motores de dos ciclos, el aceite lubricante puede ser inyectado directamente en la cámara de combustión junto con el combustible o en el combustible inmediatamente antes de que este último entre en la cámara de combustión. Los lubricantes para dos ciclos de esta invención pueden ser utilizados en este tipo de motor.

Como saben los expertos en este campo, los aceites lubricantes para motores de dos ciclos frecuentemente se agregan directamente al combustible para formar una mezcla de aceite y combustible que después se introduce en el cilindro del motor. Estas mezclas oleosas de lubricante-combustible están comprendidas dentro de los límites de esta invención. Estas mezclas de lubricante-combustible generalmente contienen,

1 por cada parte de aceite, alrededor de 15-250 partes de combustible y típicamente contienen una parte de aceite por cada 50-100 partes de combustible aproximadamente.

5 Los combustibles utilizados en los motores de dos ciclos son muy conocidos por los expertos en este campo y habitualmente contienen una proporción mayoritaria de un combustible normalmente líquido, tal como un combustible destilado del petróleo hidrocarburado (v.g. gasolina para motores como la definida en la norma ASTM D-439-73). Estos combustibles
10 también pueden contener materiales no hidrocarburos como alcoholes, éteres, compuestos nitrados orgánicos y similares (v.g. metanol, etanol, éter dietílico, éter metilético, nitrometano) y están también comprendidos dentro de esta invención así como los combustibles líquidos derivados de fuentes
15 vegetales o minerales como maíz, alfalfa, pizarra y hulla. Son ejemplos de estas mezclas combustibles las combinaciones de gasolina y etanol, combustible diésel y éter, gasolina y nitrometano, etc. Es especialmente preferida la gasolina, es decir, una mezcla de hidrocarburos con un punto de ebullición
20 ASTM de 60°C para un punto de destilación del 10 % y de unos 205°C para un punto de destilación del 90 %.

25 Los combustibles de dos ciclos también contienen otros aditivos que son muy conocidos por los expertos en este campo. Entre ellos podemos citar los agentes antidetonantes tales como los compuestos de tetraalquilplomo, los complejadores de plomo tales como haloalcanos (v.g. dicloruro de etileno y dibromuro de etileno), colorantes, mejoradores del cetano, antioxidantes como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, inhibidores del orín como ácidos y anhídridos succínicos alquilados, agentes
30 bacteriostáticos, inhibidores de la formación de gomas,

1 desactivantes de los metales, demulgentes, lubricantes del cilindro superior, agentes anticongelantes y similares.

5 Un ejemplo de una composición de lubricante-combustible comprendida dentro de esta invención es una mezcla de gasolina de motor y la mezcla lubricante descrita antes en el Ejemplo C, en una proporción (en peso) de 50 partes de gasolina por cada parte de lubricante.

10 Los concentrados que contienen las composiciones nitrogenadas de esta invención también están comprendidos dentro de los límites de la misma. Estos concentrados habitualmente contienen alrededor de 20 a 30 % de uno o más de los aceites antes descritos y alrededor de 20 a 80 % de una o más composiciones nitrogenadas. Como comprenderán fácilmente los expertos en la técnica, estos concentrados también
15 pueden contener uno o más de los aditivos auxiliares antes descritos, de diversos tipos. Son ilustrativos de estos concentrados de la invención los siguientes:

EJEMPLO G

20 Se prepara un concentrado para el tratamiento de aceites para motores de dos ciclos mezclando a la temperatura ambiente 78,2 partes de la solución oleosa descrita en el Ejemplo 1 con 21,8 partes de la solución oleosa descrita en el Ejemplo 7.

EJEMPLO H

25 Se prepara un concentrado para el tratamiento de aceites para motores de dos ciclos calentando con agitación suave una mezcla de 83,4 partes de la solución oleosa descrita en el Ejemplo 1 con 16,6 partes de la solución oleosa descrita en el Ejemplo 6, a 110°, durante un periodo de 0,5 horas.

30

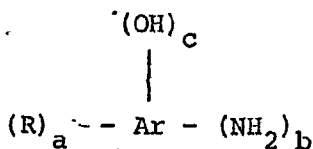
En resumen, la Patente de Invención que se solicita

deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición orgánica nitrogenada, que consiste en:

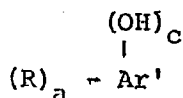
(A) preparar por lo menos un aminofenol de fórmula general:



donde R es un sustituyente de base hidrocarburada, esencialmente saturado, de 10 átomos de carbono alifáticos como mínimo; a, b y c son cada uno de ellos independientemente un número entero comprendido entre 1 y hasta tres veces el número de núcleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que la suma de a, b y c no supera al número de valencias insaturadas 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, halógeno o combinaciones de dos o más de dichos sustituyentes; por el procedimiento que consiste en

30

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



10 donde R es un grupo de base hidrocarburada esencialmente sa-
turado, de 10 átomos de carbono alifáticos como mínimo; a y
c son cada uno de ellos independientemente un número entero
comprendido entre 1 y hasta tres veces el número de núcleos
15 aromáticos presentes en Ar, con la condición de que la suma
de a, b y c no supera al número de valencias no satisfechas
de Ar' y Ar' es un radical aromático de 0 a 3 sustituyentes
opcionales, seleccionados entre el grupo formado por alquilo
inferior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno o combinaciones
20 de dos o más sustituyentes opcionales, con las condiciones
de que (a) Ar' contiene como mínimo un átomo de hidrógeno di-
rectamente unido a un átomo de carbono que forma parte de un
núcleo aromático, y (b) cuando Ar es un benceno con solamente
25 un grupo hidroxilo y un sustituyente R, el sustituyente R es-
tá en posición orto o para con respecto a dicho grupo 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

1 grupos nitro de dicha primera mezcla de reacción a grupos amino y

(B) combinar la mezcla de reacción de las etapas anteriores (A) con un detergente/dispersante.

5 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R contiene hasta unos 750 átomos de carbono y no hay ningún sustituyente opcional unido a Ar.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde R es un grupo alquilo o alquenilo.

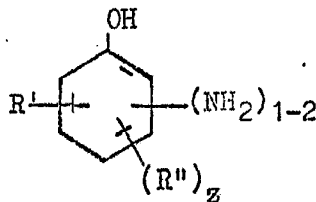
10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R contiene alrededor de 30 a 750 átomos de carbono alifáticos y se prepara a partir de homopolímeros o interpolímeros de olefinas C₂-C₁₀.

15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde dichas olefinas están seleccionadas entre el grupo formado por etileno, propileno, butileno y mezclas de los mismos.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde a, b y c son 1 cada uno de ellos, hay cero sustituyentes opcionales unidos a Ar y Ar es un núcleo bencénico.

20 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde R es un grupo alquilo o alquenilo de unos 30 átomos de carbono como mínimo y hasta unos 750 átomos de carbono y deriva de un homopolímero o interpolímero de 1-monoolefinas C₂-C₁₀.

25 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el aminofenol es de fórmula:



30 donde R' es un sustituyente de base hidrocarburada esencialmen-

1

te saturado, con un promedio de unos 30 a unos 400 átomos de carbono alifáticos, R" es un miembro seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxi inferior, nitro y halógeno y z es 0 o 1.

5

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde R' es un grupo alifático puramente hidrocarbílico de unos 50 átomos de carbono como mínimo y se obtiene a partir de un polímero e interpolímero de una olefina seleccionada entre el grupo formado por 1-monoolefinas C₂₋₁₀ y mezclas de las mismas.

10

10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde z es 0.

15

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el detergente/dispersante es (I) por lo menos una sal metálica neutra o básica de un ácido orgánico del azufre, fenol o ácido carboxílico.

20

12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde el detergente/dispersante es por lo menos una sal metálica básica de un ácido organosulfónico o fenol.

25

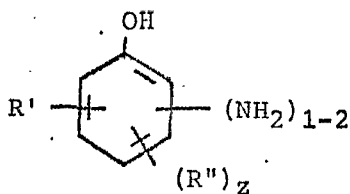
13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde el metal es por lo menos un metal alcalino o alcalino-térreo.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde el detergente/dispersante es por lo menos un sulfonato de metal alcalino-térreo.

30

15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, donde el sulfonato es un alquilbencenosulfonato cuyo grupo alquilo contiene como mínimo unos 8 átomos de carbono.

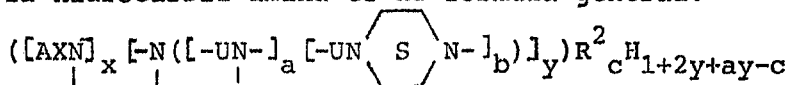
16. Un procedimiento según la Reivindicación 15, donde el aminofenol responde a la fórmula:



5 donde R' es un sustituyente de base hidrocarburada esencialmente saturado, con un promedio de unos 30 a unos 400 átomos de carbono alifáticos, R'' es un miembro seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitrógeno y halógeno y z es 0 o 1.

10 17. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el detergente/dispersante es por lo menos una hidrocarbíl-amina.

18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, donde de la hidrocarbíl-amina es de fórmula general:

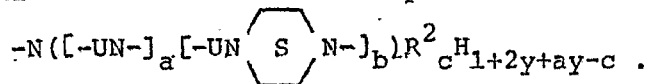


20 donde A es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxihidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono; X es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxihidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono y puede estar unido con A para formar un anillo de 5 a 6 miembros en el anillo y hasta 12 átomos de carbono; U es un grupo alquileno de 2 a 10 átomos de carbono; R² es un grupo hidrocarburo alifático de unos 30 a 400 átomos de carbono; a es un número entero de 0 a 10; b es un número entero de 0 a 1; a+2b es un número entero de 1 a 10; c es un número entero de 1 a 5 y está comprendido por término medio entre 1 y 4 y es igual o inferior al número de átomos de nitrógeno en la molécula; x es un número entero de 0 a 1; y es un número entero de 0 a 1 y x+y es igual a 1.

25
30

19. Un procedimiento según la Reivindicación 18, don-

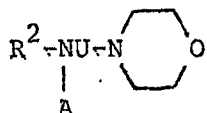
1 de la hidrocarbíl-amina es una poliamina de fórmula general:



5 20. Un procedimiento según la Reivindicación 18, donde de la amina es una monoamina de fórmula general:

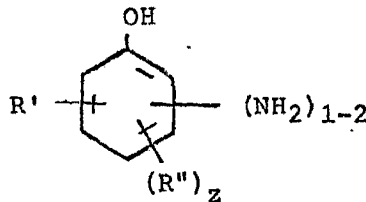


10 21. Un procedimiento según la Reivindicación 17, donde de la hidrocarbíl-amina es una hidrocarbíl-aminohidrocarbíl-morfolina de fórmula general:



15 donde R² es un grupo hidrocarburo alifático de unos 30 a unos 400 átomos de carbono, A es hidrógeno, hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono o hidroxihidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono y U es un grupo alquileo de 2 a 10 átomos de carbono.

20 22. Un procedimiento según la Reivindicación 18, donde de el aminofenol es de fórmula general:



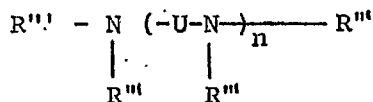
25 donde R' es un sustituyente de base hidrocarburada esencialmente saturado, con un promedio de unos 30 a unos 400 átomos de carbono alifáticos; R'' es un miembro seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitró y halógeno y z es 0 o 1.

30 *[Handwritten signature]*

23. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el detergente/dispersante es por lo menos un compuesto

1 nitrogenado acilado con un sustituyente de 10 átomos de carbono alifáticos como mínimo.

5 24. Un procedimiento según la Reivindicación 23, donde el compuesto amínico es una alquilenpoliamina de fórmula general:



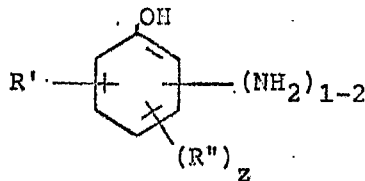
10 donde U es un grupo alquileno de 2 a 10 átomos de carbono; cada grupo R''' es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo hidroxialquilo inferior, con la condición de que por lo menos un grupo R''' es un átomo de hidrógeno y n es un número de 1 a 10.

15 25. Un procedimiento según la Reivindicación 24, donde el agente acilante es un ácido monocarboxílico o policarboxílico o un equivalente reactivo del mismo, conteniendo un sustituyente hidrocarbólico alifático de unos 30 átomos de carbono como mínimo.

20 26. Un procedimiento según la Reivindicación 25, donde el sustituyente se obtiene a partir de un homopolímero o un interpolímero de una 1-monoolefina C₂₋₁₀ o mezclas de las mismas.

25 27. Un procedimiento según la Reivindicación 26, donde el homopolímero o interpolímero es de etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno o mezclas de los mismos.

28. Un procedimiento según la Reivindicación 27, donde el aminofenol responde a la fórmula:



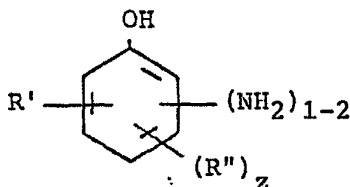
1 donde R' es un sustituyente de base hidrocarbonada esencial-
mente saturado, con un promedio de unos 30 a unos 400 áto-
mos de carbono alifáticos, situado en posición orto o para
5 con respecto al grupo hidroxilo; R'' es un miembro seleccio-
nado entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo
inferior, nitro y halógeno y z es 0 o 1.

29. Un procedimiento según la Reivindicación 24,
donde el agente acilante es por lo menos un ácido monocarbo-
xílico o un equivalente reactivo del mismo, de 12 a 30 áto-
10 mos de carbono.

30. Un procedimiento según la Reivindicación 29, don-
de el agente acilante es una mezcla de ácidos grasos monocar-
boxílicos o equivalentes reactivos de los mismos, con cade-
nas hidrocarbonadas lineales y ramificadas.

15 31. Un procedimiento según la Reivindicación 30, don-
de el compuesto amínico es una etilen-, propilen- o trimeti-
len-poliamina que contiene entre dos grupos amino como mí-
nimo y ocho grupos amino o mezclas de dichas poliaminas.

20 32. Un procedimiento según la Reivindicación 31,
donde el aminofenol responde a la fórmula:



25 donde R' es un sustituyente de base hidrocarbonada esencial-
mente saturado, con un promedio de unos 30 a unos 400 átomos
de carbono alifáticos; R'' es un miembro seleccionado entre
el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, ni-
tro y halógeno y z es 0 o 1.

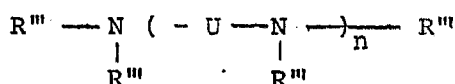
30 33. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-

1 de el detergente/dispersante es (IV) un condensado nitroge-
nado de un fenol, aldehido o compuesto amínico conteniendo
por lo menos un grupo -NH.

5 34. Un procedimiento según la Reivindicación 33,
donde el fenol es un alquilfenol cuyo grupo alquilo contie-
ne como mínimo alrededor de 30 átomos de carbono.

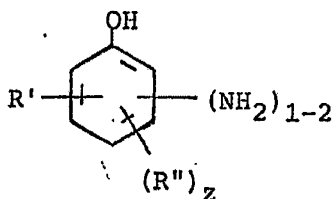
35. Un procedimiento según la Reivindicación 34,
donde el aldehido es formaldehido o un equivalente reactivo
del mismo.

10 36. Un procedimiento según la Reivindicación 35,
donde el compuesto amínico responde a la fórmula:



15 donde U es un grupo alquileno de 2 a 10 átomos de carbono;
cada grupo R''' es independientemente un átomo de hidrógeno,
un grupo alquilo inferior o un grupo hidroxialquilo inferior,
con la condición de que por lo menos un grupo R''' es un áto-
mo de hidrógeno y n es un número de 1 a 10.

20 37. Un procedimiento según la Reivindicación 33,
donde el aminofenol responde a la fórmula:



25 donde R' es un sustituyente de base hidrocarburada esencial-
mente saturado, con un promedio de unos 30 a unos 400 átomos
de carbono alifáticos; R'' es un miembro seleccionado entre
el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, ni-
tro y halógeno y z es 0 o 1.

[Handwritten signature]
30

38. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-

1 de la relación ponderal de aminofenol a cantidad total de
detergente/dispersante está comprendida aproximadamente en-
tre 1:10 y 10:1.

5 39. Un procedimiento según la Reivindicación 9,
donde la relación ponderal de aminofenol a cantidad total
de detergente/dispersante está comprendida aproximadamente
entre 1:10 y 10:1.

10 40. 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 COMPOSICION
ORGANICA NITROGENADA".

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

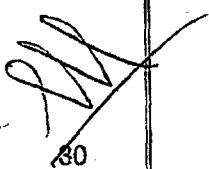
Madrid, 27 de enero de 1.977

BERNARDO UNGRIA
p.p.



20

25



30