

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

11 ABR. 1978



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUM. 461444	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 8-8-77	

461444

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
714.207	13.8.76	Estados Unidos

(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10M//C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	------------------------------------------------	----------------------------------------

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN METODO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ORGANICAS NITROGENADAS, UTILES COMO ADITIVOS PARA COMPOSICIONES LUBRICANTES, COMPOSICIONES COMBUSTIBLES NORMALMENTE LIQUIDAS Y CONCENTRADOS ADITIVOS".

(71) SOLICITANTE (S)
THE LUBRIZOL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
29400 Lakeland Boulevard, P.O. Box 17100 Euclid Station, Cleveland, Ohio 44117 - Estados Unidos.

(72) INVENTOR (ES)
Kirk Emerson Davis, de nacionalidad estadounidense

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU

**POOR
QUALITY**

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Las composiciones hidrogenadas orgánicas preparadas por reacción de fuentes de hidrazina (v.g. hidrazina o hidrato de hidrazina) con nitrofenoles sustituidos (v.g. un alquilnitrofenol) son útiles como aditivos para combustibles y lubricantes (v.g. combustibles y lubricantes de motores).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

(1) Campo de la invención

15

Esta invención se refiere a composiciones útiles como aditivos en lubricantes a base de aceites de viscosidad lubricante y en combustibles normalmente líquidos. Más especialmente, se refiere a composiciones preparadas por reacción de una fuente de hidrazina con un nitrofenol sustituido que contiene como mínimo un sustituyente de 10 átomos de carbono alifáticos por lo menos. La invención también comprende los combustibles, lubricantes y concentrados aditivos que contienen estas composiciones nitrogenadas.

20

(2) Técnica anterior

25

La reducción de ciertos compuestos nitrados aromáticos a compuestos amínicos aromáticos utilizando hidrazina o hidrato de hidrazina en presencia o ausencia de catalizadores metálicos, como platino, níquel y paladio, es conocida. Véase, por ejemplo, "Chemical Reviews", Vol. 65, pág. 51 y siguientes (1965), titulada "Hydrazine as A Reducing Agent for Organic Compounds"; Huang-Minlon, "Journal of the American Chemical Society", Vol. 70, págs. 2802-2805 (1948) y P.N.T. Bavin, "Canadian Journal of Chemistry", Vol. 36, págs. 238-241 (1958).

30

1 (3) Antecedentes generales

5 La mejora de las características de funcionamiento de los lubricantes a base de aceites de viscosidad lubricante (v.g. aceites y grasas) en combustibles normalmente líquidos (especialmente los utilizados en los motores de combustión interna) mediante el uso de aditivos se conoce desde hace varias décadas. Todavía en estos días de escasez creciente de materiales, aumento indefinido de los costes de reposición de equipos, suministros de petróleo políticamente sensibles, inflación, nuevos tipos de motores, combustibles y lubricantes y preocupación por el ambiente, continúa sin disminuir la búsqueda de nuevos y eficaces aditivos para lubricantes y combustibles.

10 (4) Objetivos

15 Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar nuevas composiciones nitrogenadas que comunican propiedades útiles e interesantes a los lubricantes a base de aceite y a los combustibles normalmente líquidos que las contienen.

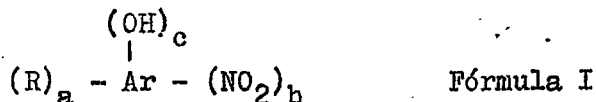
20 Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevas composiciones concentradas, lubricantes y combustibles, que contienen estas nuevas composiciones nitrogenadas así como proporcionar métodos para la preparación de dichas composiciones.

25 Otro objeto particular de esta invención es proporcionar nuevas composiciones lubricantes y combustibles para uso en los motores de combustión interna.

30 Otros objetos resultarán evidentes a los expertos en este campo, mediante el estudio de esta memoria.

1 COMPENDIO DE LA INVENCION

Las composiciones orgánicas nitrogenadas de esta invención se preparan por reacción de (A) por lo menos un nitrofenol de fórmula



10 donde R es un sustituyente de base hidrocarbonada de 10 átomos de carbono alifáticos como mínimo; a, b y c son cada uno de ellos independientemente números enteros de 1 hasta 3 veces el número de núcleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que la suma de a, b y c no es superior a las 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 y halógeno, con (B) por lo menos una fuente de hidrazina, 15 opcionalmente en presencia de por lo menos un catalizador metálico de la descomposición de la hidrazina.

20 El término "fenol" se utiliza en esta memoria en su sentido genérico aceptado para referirse a los compuestos hidroxiaromáticos que contienen como mínimo un grupo hidroxilo unido directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático.

25 En una realización preferida de esta invención, la reacción de (A) con (B) tiene lugar en ausencia del catalizador metálico de la descomposición de la hidrazina. Esto significa que la reacción de (A) y (B) tiene lugar en una masa de reacción que no contiene una cantidad de catalizador suficiente para afectar significativa y sustancialmente a la velocidad o curso de descomposición o de reacción de la 30 fuente de hidrazina presente. No significa que la reacción

1 tenga lugar en ausencia total de todos los metales que se-
rán descritos más adelante. Estos metales pueden encontrarse
5 en forma pura, aleada o químicamente combinada, como las
piezas del equipo metálico como agitadores, tuberías, vasi-
10 jas, probetas, etc. y en esta forma pueden estar en contacto
con la masa de reacción sin afectar significativamente al
curso o a la velocidad de la descomposición o de la reac-
ción de la fuente de hidrazina presente en la masa. En estos
casos, para los fines de esta descripción, se dice que la
reacción tiene lugar en ausencia de un catalizador metálico
de la descomposición de la hidrazina.

15 Los lubricantes a base de aceites de viscosidad lu-
bricante, los combustibles normalmente líquidos y los con-
centrados aditivos que contienen las composiciones nitroge-
nadas antes descritas también están comprendidos dentro
de los límites de esta invención.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

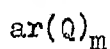
El radical aromático, Ar

20 El radical aromático, Ar, puede ser un núcleo aromáti-
co sencillo como el núcleo bencénico, un núcleo de piridina,
un núcleo de tiofeno; un núcleo de 1,2,3,5-tetrahidronafta-
25 leno, etc. o puede ser un radical aromático polinuclear. Es-
tos radicales polinucleares pueden ser del tipo fusionado,
donde un núcleo aromático está fusionado en dos puntos a
otro núcleo aromático, como se encuentra en los radicales
30 naftaleno, entraceno, azanaftaleno, etc. Los radicales aro-
máticos polinucleares también pueden ser del tipo ligado,
donde por lo menos dos núcleos (mono o polinucleares) están
ligados a través de puentes entre sí. Estos puentes pueden
estar seleccionados entre el grupo formado por enlaces sen-

1 cillos carbono-carbono, enlaces éter, enlaces ceto, enla-
cés sulfuro, enlaces polisulfuro de 2 a 6 átomos de azufre,
enlaces sulfinilo, enlaces sulfonilo, enlaces alquileo,
5 enlaces alquilideno, enlaces alquilen(inferior)éter, enla-
ces alquilen-ceto, enlaces alquilen(inferior)sulfuro, enla-
ces alquilen(inferior)polisulfuro de 2 a 6 átomos de carbo-
no, enlaces amino, enlaces poliamino, y mezclas de estos
puentes divalentes. En ciertos casos, puede haber más de un
puente en Ar entre dos núcleos aromáticos. Por ejemplo, un
10 núcleo de fluoreno contiene dos núcleos bencénicos unidos
por un enlace metileno y un enlace covalente. Normalmente,
Ar contendrá solamente átomos de carbono en el núcleo aromá-
tico propiamente dicho, aunque en ciertos radicales Ar
puede haber presentes núcleos heterocíclicos como piridilo,
15 tienilo y furanilo.

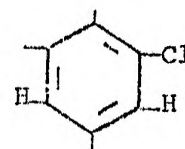
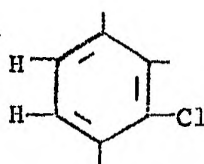
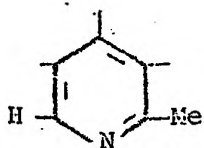
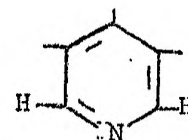
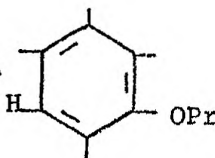
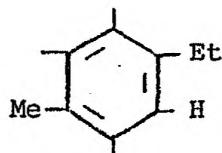
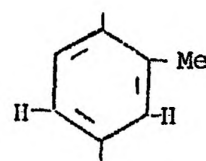
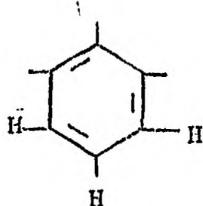
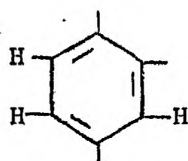
El número de núcleos aromáticos, fusionados, enlazados
o ambas cosas, en Ar desempeña un papel determinante de los
valores de a, b y c en la Fórmula I. Por ejemplo, cuando
Ar contiene un solo núcleo aromático, a, b y c son cada uno
20 de ellos independientemente 1 a 3. Cuando Ar contiene dos
núcleos aromáticos, a, b y c pueden ser cada uno de ellos
un número entero de 1 a 6, es decir, hasta tres veces el
número de núcleos aromáticos presentes (en el naftaleno, 2).
Con un radical Ar trinuclear, a, b y c pueden ser cada uno
25 de ellos un número entero de 1 a 9. Por ejemplo, cuando Ar
es un radical trifenilo, a, b y c pueden ser cada uno de
ellos independientemente un número entero de 1 a 9. Los va-
lores de a, b y c están evidentemente limitados por el he-
cho de que su suma no puede ser superior a las valencias
30 no satisfechas totales de Ar.

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

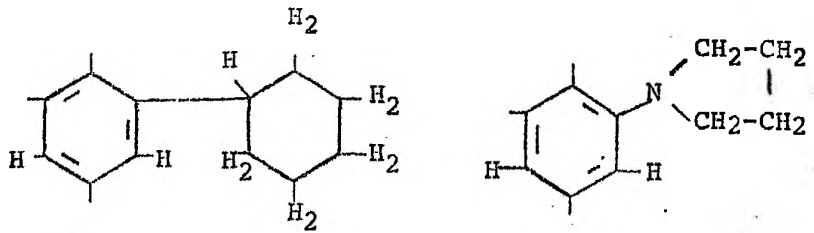


5 donde ar representa un núcleo aromático de un solo anillo (v.g. benceno, piridina o tiofeno) de 4 a 6 átomos de carbono, cada Q representa independientemente un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior o un átomo de halógeno y m es 0 a 3. En el sentido utilizado en esta memoria y
10 en las reivindicaciones, el término "inferior" se refiere a grupos de 7 ó menos átomos de carbono, tales como grupos alquilo inferior y alcoxi inferior. Los átomos de halógeno son los de fluor, cloro, bromo y yodo; habitualmente los átomos de halógeno son bromo y cloro.

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



1

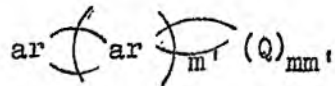


5

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

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

10

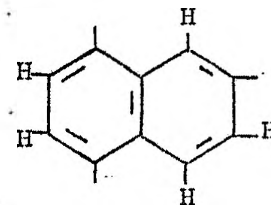
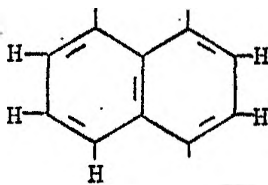


donde ar, Q y m son los definidos anteriormente, m' es 1 a 4 y --- representa una pareja de enlaces fusionantes que fusionan dos anillos de manera que dos átomos de carbono forman parte de cada uno de los dos anillos adyacentes.

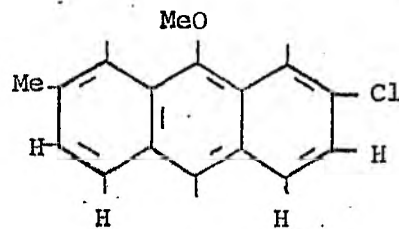
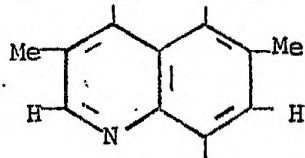
15

Son ejemplos específicos de radicales Ar aromáticos de anillos fusionados los siguientes:

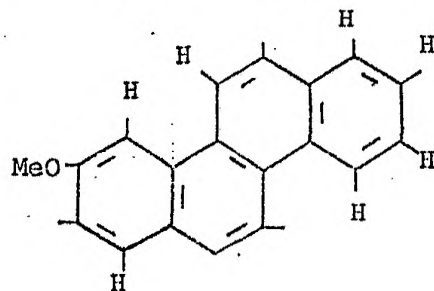
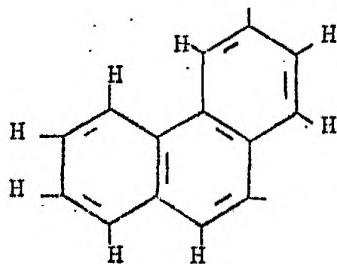
20



25

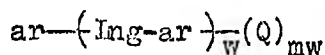


30



etc.

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



5 donde w es un número entero de 1 a 20 aproximadamente, ar
 es el descrito anteriormente con la condición de que haya co-
 mo mínimo tres valencias no satisfechas (es decir, libres)
 en el total de grupos ar, Q y m son los definidos anterior-
 mente y cada Ing es un ligando de puenteo individualmente se-
 leccionado entre el grupo formado por enlaces sencillos car-
 bono-carbono, enlaces éter (v.g. -O-), enlaces ceto

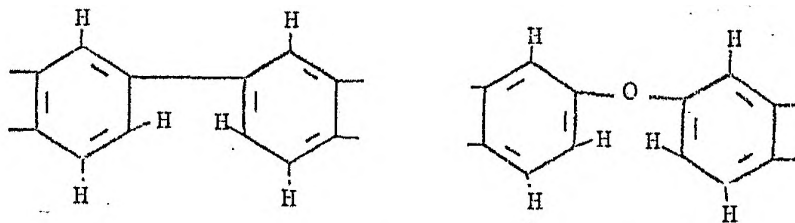
10 (v.g. $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$), enlaces sulfuro (v.g. -S-), enlaces polisulfuro
 de 2 a 6 átomos de azufre (v.g. -S₂₋₆-), enlaces sulfinilo
 15 (v.g. -S(O)-), enlaces sulfonilo (v.g. -S(O)₂-), enlaces al-
 quileno (v.g. -CH₂-, -CH₂-CH₂-, $\begin{array}{c} \text{R}^{\circ} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$, etc.), enlaces al-
 quilideno (v.g. -CR₂-), enlaces alquilen-éter (v.g. -CH₂O-,
 -CH₂O-CH₂-, -CH₂-CH₂O-, -CH₂CH₂-OCH₂CH₂-, $\begin{array}{c} \text{R}^{\circ} \quad \text{R}^{\circ} \\ | \quad | \\ -\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$,
 20 -CH₂CHOCH₂CH₂-, etc.), enlaces alquilen-ceto (v.g. $\begin{array}{c} \text{R}^{\circ} \quad \text{R}^{\circ} \\ | \quad | \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$,
 -CH₂CCH₂-), enlaces alquilen-sulfuro (v.g. cuando uno o más

25 -O- en los enlaces alquilen-éter es sustituido por un áto-
 mo -S-), enlaces alquilen-polisulfuro (v.g. cuando uno o más
 -O- es sustituido por un grupo -S₂₋₆-), enlaces amino (v.g.
 -N-, -CH₂N-, -CH₂NCH₂-, -alq-N-, donde alq es alquileno,
 etc.), y enlaces poliamina (v.g. -N(alqN)₁₋₁₀, donde las
 30 valencias libres de N no satisfechas son ocupadas por átomos

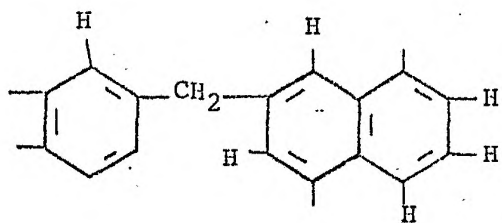
1 de hidrógeno o grupos R^o), siendo cada R^o un grupo alquilo inferior.

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

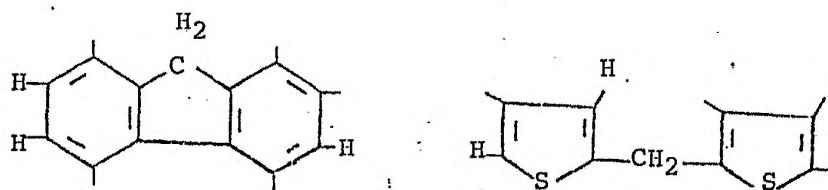
5



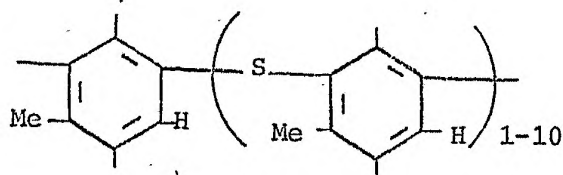
10



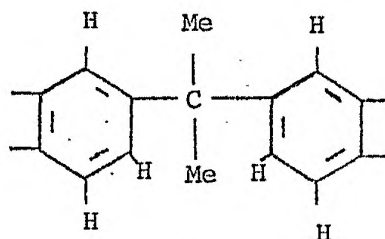
15



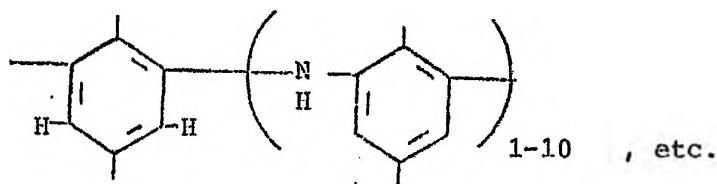
20



25



30



5

Habitualmente todos estos radicales Ar no llevan ningún sustituyente a excepción de los grupos R, -OH y -NO₂ (y cualquier grupo formador de puentes).

10

Por razones como coste, disponibilidad, funcionamiento, etc., el radical Ar es normalmente un núcleo bencénico, un núcleo bencénico con puentes de alquileno 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 puede ser satisfecha por un grupo hidroxilo encontrándose las restantes valencias no satisfechas, en la medida de lo posible, en las posiciones orto o para con respecto a un grupo hidroxilo. Habitualmente Ar es un núcleo bencénico de 3 ó 4 valencias no satisfechas, de manera que una de ellas puede ser satisfecha por un grupo hidroxilo y las dos o tres restantes se encuentran en las posiciones orto o para con respecto al grupo hidroxilo.

15

El sustituyente alifático, R

20

Los nitrofenoles utilizados en esta invención contienen, directamente enlazado al radical aromático Ar, un sustituyente R que contiene como mínimo unos 10 átomos de carbono alifáticos. Este grupo R puede tener hasta unos 700 átomos de carbono. Habitualmente este grupo R es de carácter alifático pero en algunos casos puede ser sustancialmente alifático y contener un grupo carbocíclico (v.g.

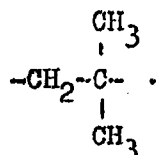
25

30

1 un grupo aromático o alicíclico) por cada 10 átomos de car-
boño alifáticos presentes. Típicamente, sin embargo, R es
puramente alifático. Puede haber presente más de uno de es-
5 tos grupos pero habitualmente no hay más de dos o tres de
estos grupos por cada núcleo aromático en el radical aromá-
tico Ar. Frecuente pero no necesariamente, hay un grupo R
por cada radical aromático. El número total de grupos R pre-
sente está indicado por el valor de "a" en la Fórmula I.
Habitualmente el grupo R contiene como mínimo unos 30 áto-
10 mos de carbono y hasta 500 aproximadamente y más típicamente
alrededor de 50 a 500 átomos de carbono alifáticos. Cuando
solamente hay presente un grupo R y un sustituyente -OH
por radical Ar aromático, típicamente el grupo R se encuen-
tra en posición orto o para con respecto al sustituyente -OH.
15 Habitualmente el sustituyente R alifático es de carácter hi-
drocarbílico; sin embargo, puede ser de base hidrocarbo-
nada y contener, además de carbono e hidrógeno, hasta un
10 % en peso aproximadamente de otros elementos como oxígeno
(habitualmente en forma de grupos éter o hidroxilo), azufre
20 (habitualmente en forma de grupos sulfuro o tiol) y halóge-
nos (particularmente cloro y bromo). El grupo R es sustan-
cialmente saturado, lo que significa que puede contener has-
ta un doble enlace carbono-carbono por cada 10 enlaces sen-
cillos carbono-carbono. Sin embargo, preferiblemente R está
25 completamente saturado y no contiene ningún doble enlace.

En general, los sustituyentes R alifáticos se preparan
a partir de homopolímeros o interpolímeros (v.g. copolímeros,
terpolímeros) de monocolefinas y diolefinas de 2 a 10 átomos
de carbono, como etileno, propileno, buteno-1, isobuteno,
30 butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Típicamente,

1 estas olefinas son 1-monoolefinas hidrocarbonadas alifáticas.
Una fuente preferida del sustituyente R es el poli(buteno)
obtenido por polimerización de una corriente de refinería
5 C₄, con un contenido total en butenos del 30 al 75 % en pe-
so y un contenido en isobutenos de 20 a 60.% en peso, en
presencia de un catalizador ácido de Lewis como tricloruro
de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos con-
tienen predominantemente (es decir más del 80 % de las unida-
des repetidas totales) unidades repetidas de isobuteno
10 de la siguiente configuración



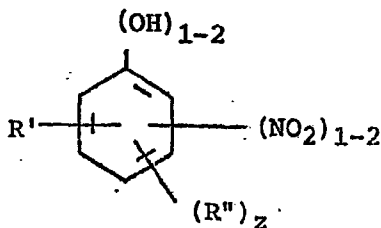
15 La unión del sustituyente alifático R al radical aro-
mático Ar de los nitrofenoles utilizados en esta inven-
ción puede realizarse mediante diversas técnicas muy cono-
cidas por los expertos en este campo. Una técnica especial-
mente adecuada es la reacción de Friedel-Crafts, donde se
20 hace reaccionar con un fenol una olefina (v.g. un polímero
que contiene un enlace olefínico) o un análogo halogenado o
hidrohalogenado de la misma. La reacción transcurre en pre-
sencia de un catalizador ácido de Lewis (v.g. trifluoruro
de boro y sus complejos con éteres, fenoles, fluoruro de hi-
25 drógeno, etc.; cloruro de aluminio, bromuro de aluminio,
dicloruro de cinc, etc.). Los métodos y las condiciones para
llevar a cabo estas reacciones son muy conocidos; véase, por
ejemplo, la discusión en el artículo titulado "Alkylation
of Phenols" en la Encyclopedia of Chemical Technology, de
30 Kirk-Othmer, Segunda Edición, Volumen 1, págs. 894-895,
Interscience Publishers, una división de John Wiley and

1 Company, N.Y., 1963. Otras técnicas igualmente apropiadas
y convenientes para unir el sustituyente alifático R al ra-
dical aromático Ar resultarán evidentes para los expertos
en este campo.

5 Como se observará examinando la Fórmula I, los nitro-
fenoles utilizados en esta invención contienen como mínimo
uno de cada uno de los siguientes sustituyentes: un gru-
po hidroxilo, un grupo R como el definido anteriormente y
un grupo nitro, $-NO_2$. Cada uno de los grupos anteriores de-
10 be estar unido a un átomo de carbono que forme parte de un
núcleo aromático del radical Ar. Sin embargo, no es neces-
ario que todos ellos estén unidos al mismo anillo aromático
si hay más de un núcleo aromático en el radical Ar.

15 En una realización preferida, los nitrofenoles utili-
zados en esta invención contienen 1 ó 2 de cada uno de los
siguientes sustituyentes pero solo un anillo aromático sen-
cillo, preferiblemente un anillo bencénico. Esta clase pre-
ferida de nitrofenoles puede ser representada por la fórmu-
la:

20



Fórmula II

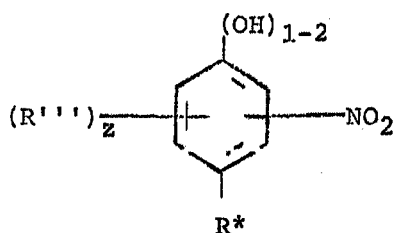
25

30

donde R^1 es un sustituyente alifático que contiene por tér-
mino medio alrededor de 30 a 700 átomos de carbono, habi-
tualmente alrededor de 50 a 500 átomos de carbono, situado
en posición orto o para con respecto al grupo hidroxilo; R''
es un miembro seleccionado entre el grupo formado por alqui-
lo inferior, alcóxilo inferior y halógeno y z es 0 ó 1. El
sustituyente R^1 es del mismo carácter general que R y la

1 discusión sobre el carácter de R es igualmente aplicable a
R'. Habitualmente R' es un sustituyente alquilo o alquenilo
y z es 0.

5 En otra realización, todavía más preferida de esta in-
vención, el nitrofenol utilizado responde a la fórmula:



10 donde R^x es un grupo alquilo o alquenilo derivado de 1-ole-
finas C₂₋₁₀ homopolimerizadas o interpolimerizadas, situado
en posición para con respecto al grupo -OH y conteniendo por
término medio alrededor de 50 a 500 átomos de carbono; R''
15 está seleccionado entre el grupo formado por alquilo infe-
rior, alcoxilo inferior, nitro y halógeno y z es 0 ó 1.

Habitualmente R^x deriva de etileno, propileno, butile-
no y mezclas de los mismos, polimerizados. Típicamente, de-
riva de propileno o butilenos polimerizados. En una realiza-
20 ción, z es 0; en otra realización, z es 1, R'' es nitro, so-
lamente hay un grupo -OH y el grupo nitro, R'', está situado
en posición orto con respecto a este último.

25 Los nitrofenoles empleados en esta invención pueden
ser preparados por diversas vías de síntesis. Estas vías pue-
den variar en el tipo de reacciones utilizadas y en la se-
cuencia en la que se utilizan. Por ejemplo, un hidrocarburo
aromático, como benceno, puede ser alquilado con un agente
alquilante como una olefina polimérica para formar un inter-
mediario aromático alquilado. Después este intermediario pue-
30 de ser nitrado, por ejemplo, para formar el intermediario

1 polinitro y uno de los grupos nitro de este intermediario puede ser convertido en un grupo hidroxilo mediante fusión con sosa cáustica para obtener el nitrofenol deseado.

5 Otra vía útil a los nitrofenoles utilizados en esta invención es la alquilación de un fenol con un agente alquilante olefínico para formar un fenol alquilado. Este fenol alquilado puede ser nitrado después para formar un nitrofenol.

10 Las técnicas para la alquilación de los fenoles son muy conocidas por los expertos en este campo, véase el artículo antes citado de la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer. Las técnicas para la nitración de fenoles también son conocidas. Véase, por ejemplo, en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer, Segunda Edición, 15 Volumen 13, el artículo titulado "Nitrophenols", pág. 888 y siguientes, así como los tratados "Aromatic Substitution; Nitration and Halogenation" por P.B.D. De La Mare y J.H. Ridd, N.Y., Academic Press, 1959; "Nitration and Aromatic Reactivity" por J.G. Hogget, Londres, Cambridge University 20 Press, 1961; y "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups", Henry Feuer, Editor, Interscience Publishers, N.Y., 1969.

25 Los compuestos hidroxí-aromáticos pueden ser nitrados con ácido nítrico, mezclas de ácido nítrico con ácidos como sulfúrico o trifluoruro de boro, NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_2Cl , NO_2Br , mezclas de nitratos alcalinos y alcalino-térreos con ácidos minerales (v.g. H_2SO_4), nitratos de alcanoilo (v.g. nitrato de acetilo) y mezclas de dos o más de 30 estos agentes nitrantes. Generalmente el ácido nítrico a una concentración de, por ejemplo, 30-90 % aproximadamente, es

1 un reactivo nitrante conveniente. Los diluyentes líquidos
esencialmente inertes, como el ácido acético o butírico, pue-
den ayudar a llevar a cabo la reacción mejorando el contacto
entre los reactivos y las propiedades de transmisión de ca-
5 lor.

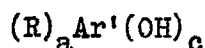
Las condiciones y procedimientos para la nitración de
los compuestos hidroxiaromáticos son muy conocidos en este
campo. Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo a tem-
peraturas de unos -15°C hasta unos 150°C . Habitualmente, la
10 nitración de los alquifenoles se lleva a cabo convenientemen-
te entre unos 25 y unos 75°C .

En general, de acuerdo con el agente nitrante particu-
lar, se utilizan alrededor de 0,5-4 moles de agente nitrante
por cada mol de núcleo aromático presente en el interme-
diario hidroxiaromático que ha de ser nitrado. Si hay más de
15 un núcleo aromático en el radical Ar, la cantidad de agente
nitrante puede ser aumentada proporcionalmente, de acuerdo
con el número de estos núcleos presente. Por ejemplo, un mol
de un intermediario aromático base de naftaleno tiene, para
20 los fines de esta memoria, el equivalente de dos núcleos aro-
máticos "de un solo anillo" de manera que generalmente se
utilizarán alrededor de 1-4 moles de agente nitrante. Cuando
se utiliza el ácido nítrico como agente nitrante, habitual-
mente se emplea alrededor de 1,0 a 3,0 moles por mol de nú-
cleo aromático. Puede utilizarse hasta un exceso aproximada-
25 mente 5 molar de agente nitrante (por núcleo aromático "de
un solo anillo") cuando se desea impulsar la reacción hacia
adelante o llevarla a cabo rápidamente.

La nitración de un fenol generalmente dura de 0,25 a
30 24 horas, aunque puede ser conveniente hacer reaccionar la

1 mezcla de nitración durante periodos más largos, por ejemplo
96` horas.

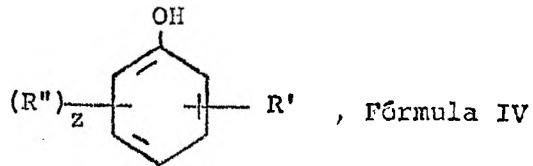
La vía típica a los nitrofenoles utilizados en esta
invención que acabamos de describir puede ser resumida como
5 nitración con por lo menos un agente nitrante de por lo menos
un fenol de fórmula



donde cada grupo R es un sustituyente alifático de unos 30
átomos de carbono como mínimo, típicamente de unos 30 a unos
10 700 átomos de carbono; por lo menos un grupo R se encuentra
en una posición orto o para con respecto a por lo menos un
sustituyente-OH unido directamente a Ar'; a y c son cada uno
de ellos independientemente números enteros de una hasta
15 tres veces el número de núcleos aromáticos en Ar', no siendo
su suma superior al número de valencias no satisfechas de Ar'
y Ar' es un radical aromático que contiene por lo menos un
hidrógeno unido a un átomo de carbono de un anillo aromático
y de 0 a 3 sustituyentes opcionales seleccionados entre el
20 grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior, haló-
geno, nitro y combinaciones de dichos sustituyentes opciona-
les. En otros aspectos, Ar' es igual a Ar y la descripción
de este último dado anteriormente es igualmente aplicable
a Ar'. Habitualmente Ar' es un núcleo bencénico y R contiene
un promedio de unos 50 a unos 500 átomos de carbono y típi-
25 camente derivan de olefinas C₂₋₁₀ y mezclas de las mismas,
homopolimerizadas o interpolimerizadas.

Típicamente, estos fenoles nitrados se preparan por ni-
tración con un agente nitrante de por lo menos un compuesto
de fórmula:

30



5

donde R' y R'' son los descritos anteriormente y R' está habitualmente situado en una posición orto o para con respecto al grupo hidroxilo y z es 0 ó 1. Típicamente R' está en posición para con respecto al grupo hidroxilo y z es 0.

10

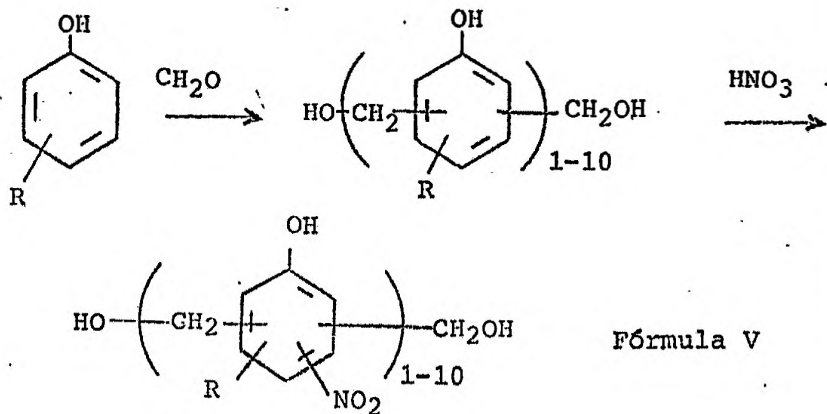
Ciertos nitrofenoles utilizados en esta invención con núcleos aromáticos enlazados pueden ser preparados mediante diversas secuencias de síntesis alternativas. Por ejemplo, un compuesto fenólico sustituido con un hidrocarburo, como los descritos anteriormente, puede hacerse reaccionar con

15

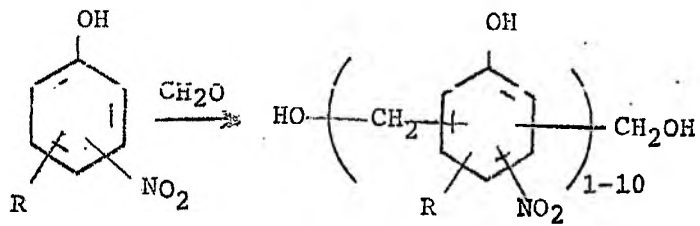
un reactivo enlazante tal como un aldehído o cetona (v.g. formaldehído) para formar un producto enlazado que contiene, por ejemplo, enlaces metileno entre los núcleos aromáticos. Estos intermediarios enlazados pueden ser nitrados después por los procedimientos descritos anteriormente para

20

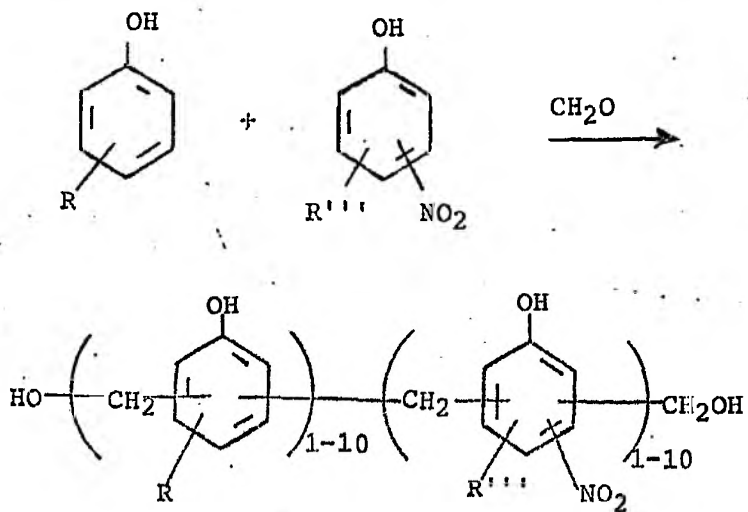
dar el nitrofanol enlazado deseado. Esta secuencia puede ser ilustrada mediante la siguiente ecuación:



1 Alternativamente, un nitrofenol con un anillo solo o
un radical aromático de múltiples anillos fusionados, prepa-
rado por ejemplo como se ha descrito antes, puede reaccio-
nar con el reactivo enlazante tal como un aldehído, formal-
5 dehído, para dar el nitrofenol enlazado deseado. Esta se-
cuencia puede ser ilustrada mediante la siguiente ecuación:



15 Todavía otra vía para enlazar los nitrofenoles, uti-
lizada en esta invención con núcleos aromáticos enlazados,
es la condensación de un fenol sustituido con un hidrocar-
buro y un nitrofenol que puede estar o no sustituido con
un hidrocarburo, mediante un agente enlazante con azufre,
formaldehído, etc. Esta secuencia puede ser ilustrada por
la ecuación:



1 donde R y R'" en las Fórmulas V-VII son los descritos ante-
riormente.

La fuente de hidrazina (B)

5 La fuente de hidrazina utilizada en esta invención
es un compuesto o una mezcla de compuestos capaz de producir
hidrazina bajo las condiciones de la reacción de (A) con
(B), en cantidades suficientes para reaccionar con el nitro-
fenol (A) presente. Muchas de estas fuentes de hidrazina son
conocidas por los expertos en este campo. Véase, por ejemplo,
10 la obra titulada "Hydrazine" por Charles C. Clark, publica-
da por la Mathieson Chemical Corporation of Baltimore,
Maryland (1953), especialmente las páginas 31 a 71 y 120 a
124 y la obra titulada "The Chemistry of Hydrazine" por
L.F. Audrieth y B.A. Ogg, publicada por John Wiley and Son,
15 New York (1951), especialmente las páginas 209 a 223.

Entre las fuentes de hidrazina más comunes y por lo
tanto preferidas, se encuentran la propia hidrazina, el hi-
drato de hidrazina y las soluciones de hidrazina y agua, así
como las sales de hidrazina de, por ejemplo, ácido sulfúrico
20 y ácido clorhídrico, semicarbazidas y tiosemicarbazidas y
sus sales análogas; hidrazindicarboxilatos de alcoholes in-
feriores (v.g. ROOCNHNHCOOR) y sus dímeros, así como las ami-
noguanidinas y sus sales de ácido sulfúrico y clorhídrico del
grupo -NHNH- y las bencenosulfonilhidrazidas y sus análogos
25 bisoxi. También pueden utilizarse mezclas de fuentes de hi-
drazina. Esta lista no pretende ser exhaustiva o en algún
modo limitativa de la invención y los expertos en la técnica
advertirán muchas fuentes de hidrazina útiles, similares a
30 las citadas.

1 Por razones de economía y facilidad de manipulación,
se prefiere la hidrazina y especialmente sus soluciones con
agua y otro disolvente/diluyente. Una fuente de hidrazina tí-
pica es una mezcla de agua e hidrazina que contiene alrede-
5 dor de 64 % de hidrazina, aunque pueden utilizarse mezclas
similares que contienen más o menos hidrazina (alrededor de
20-80 % y más frecuentemente alrededor de 30-70 % de hidra-
zina).

10 Las técnicas de utilización de estas fuentes de hidra-
zina en las reacciones químicas son muy conocidas por los
expertos en este campo, como se indica por ejemplo en las
obras citadas anteriormente y en el artículo titulado
"Hydrazine" en la Encyclopedia of Chemical Technology, de
Kirk-Othmer, Segunda Edición, Vol. 11, págs. 164-196,
15 Interscience Publishers, New York, New York (1966). Estas se
incorporan aquí por referencia a sus descripciones relevan-
tes relativas a las técnicas para utilizar las fuentes de
hidrazina.

La reacción del nitrofenol (A) con la fuente de hidrazina (B)

20 En el procedimiento utilizado para preparar las compo-
siciones orgánicas nitrogenadas de esta invención, hay alre-
dedor de 1,5 a 5 moles de la fuente de hidrazina (B) por ca-
da equivalente de nitrofenol (A) presente. Un mol de fuente
de hidrazina es la cantidad de fuente de hidrazina, descrita
25 anteriormente, que proporciona un mol de hidrazina (NH_2NH_2)
bajo las condiciones de la reacción. Un equivalente de ni-
trofenol es la cantidad de nitrofenol que contiene 1 mol de
grupos nitro. Por ejemplo, 1 mol de mononitrofenol contiene
1 mol de grupos nitro mientras que 1 mol de dinitrofenol
30 contiene 2 moles de grupos nitro. Por lo tanto, un equiva-

POOR
QUALITY

1 lente del dinitrofenol será la mitad del peso molecular del
fénol.

5 Preferiblemente, por cada equivalente de nitrofenol
(A) hay presentes alrededor de 1,5 a 2,5 moles de fuente de
hidrazina. No es necesario que toda la fuente de hidrazina
esté presente al principio de la reacción de (A) con (B)
y puede ser agregada de forma continua o discontinua a medi-
da que transcurre la reacción. El único requisito es que al
10 final de la reacción se hayan introducido en la masa las
cantidades establecidas anteriormente.

15 Por razones de economía y comodidad, es conveniente
que reaccione con el nitrofenol la cantidad estequiométrica
de fuente de hidrazina. Sin embargo, como saben bien los ex-
pertos en este campo, frecuentemente las reacciones orgáni-
cas no transcurren hasta que se ha consumido una cantidad
estequiométrica de las sustancias reaccionantes y, en esta
invencción, es suficiente que hayan reaccionado con la fuen-
te de hidrazina alrededor de 50 moles por ciento de los gru-
pos nitro presentes en el nitrofenol (A).

20 La reacción de (A) con (B) generalmente transcurre a
temperaturas superiores a unos 50°C. Habitualmente la reac-
ción tiene lugar a una temperatura superior a unos 100°C e
inferior a unos 350°C.

25 Generalmente la reacción de (A) con (B) tiene lugar a
lo largo de un periodo de unas 2 a unas 24 horas; pueden
utilizarse tiempos mayores, por ejemplo unas 96 horas. Típi-
camente la reacción se produce en un periodo de unas 4 a
8 horas, frecuentemente en unas 6 horas.

30 Las composiciones orgánicas nitrogenadas pueden ser
recuperadas por técnicas de aislamiento y purificación,

1 como destilación, extracción, cristalización, centrifuga-
ción, etc., muy conocidas por los expertos en este campo.
Sin embargo, habitualmente es posible emplear las composi-
5 ciones nitrogenadas para su uso pretendido sin purificarlas
o aislarlas de las mezclas en las que se forman. Algunas ve-
ces, por razones de aspecto y/o estabilidad en almacenamien-
to, todo lo que se utiliza para tratar la masa de reacción
son técnicas de purificación sencillas como filtración de
la masa de reacción mediante auxiliares de filtración cono-
10 cidos como tierra de diatomeas, carbón activo pulverizado,
etc. La elección de las técnicas apropiadas y las ocasiones
de uso de las mismas están al alcance del experto en el
campo al que pertenece esta invención.

15 Como se ha indicado anteriormente, la reacción de (A)
con (B) puede tener lugar opcionalmente en presencia de por
lo menos un catalizador metálico de la descomposición de
la hidrazina. Se conocen varios catalizadores de este tipo
y la siguiente discusión de los mismos está destinada
20 simplemente a ilustrar pero no a limitar. Para una discu-
sión general de la reacción de la hidrazina y de las fuen-
tes de hidrazina con estos catalizadores, véanse las obras
tituladas "Hydrazine" y "The Chemistry of Hydrazine",
así como el artículo "Hydrazine" en la Encyclopedia of
25 Chemical Technology de Kirk-Othmer, que han sido citadas
todas anteriormente. Entre los metales que pueden encontrar-
se en el catalizador de descomposición de la hidrazina
útil en esta invención, están los seleccionados entre el
grupo formado por platino, paladio, níquel, cobre, hierro,
30 rutenio, cobalto, rodio, osmio y mezclas de dos o más de
cualquiera de estos. El catalizador puede ser el metal ele-

1 mental, aleaciones de varios metales, compuestos metálicos
como sales inorgánicas, óxidos, etc., sales de los metales
con ácidos orgánicos como carboxilatos y sulfonatos y com-
5 plejos de coordinación con ligandos apropiados. Los catali-
zadores pueden utilizarse en cualquiera de sus formas conoci-
das, por ejemplo como metales finamente divididos sin soporte,
películas metálicas delgadas depositadas sobre sustratos
o electrodos activos o inactivos y en las diversas conforma-
10 ciones tales como gránulos cilíndricos, espirales, etc., co-
múnmente empleadas en los grandes equipos de procesado. Son
especialmente preferidos los metales finamente divididos, co-
nocidos generalmente como catalizadores de hidrogenación y
entre los que se encuentran el paladio, el platino y el ní-
15 quel. Con frecuencia se utilizan metales que han sido trata-
dos química y/o físicamente para modificar su actividad (v.g.
níquel Raney). Véanse, por ejemplo, las referencias citadas
en "Chemical Reviews", artículo titulado "Hydrazine as a
Reducing Agent for Organic Compounds", citado anteriormente.

20 En la actualidad, se cree que la reacción de los nitro-
fenoles (A) y de la fuente de hidrazina (B) produce predomi-
nantemente aminofenoles donde un grupo amino sustituye a uno
o más de los grupos nitro de (A). Es sabido que (i) la fuen-
te de hidrazina es consumida en la reacción, (ii) las bandas
de absorción infrarroja asociadas con los grupos nitro en el
25 espectro de (a) disminuyen o son eliminadas, (iii) en los pro-
ductos finales hay nitrógeno y (iv) en la reacción se produce
habitualmente agua. Todas estas observaciones concuerdan con
el postulado de que la fuente de hidrazina reduce a los gru-
pos nitro de (A) presumiblemente a grupos amino. Sin embargo,
30 la invención no está limitada por este postulado sino que

1 está definida por la descripción de esta memoria.

Los siguientes ejemplos ponen de manifiesto la puesta en práctica de esta invención en algunos de sus aspectos. Todas las partes y porcentajes en estos ejemplos y en cualquier otra parte de esta memoria y en las reivindicaciones se dan en peso y todas las temperaturas en grados Celsius (°C), salvo indicación expresa en contrario.

EJEMPLO 1

Se prepara un fenol alquilado por reacción de fenol con polibuteno con un peso molecular promedio en número de 1000 aproximadamente (osmometría en fase de vapor), en presencia de un catalizador de trifluoruro de boro/fenol. El catalizador se neutraliza y se separa por filtración. Por destilación del producto filtrado primero a 230°/760 torr (temperatura del vapor) y después a 205°/50 torr (temperatura del vapor), se obtiene como residuo el fenol alquilado purificado.

A una mezcla de 265 partes de alquilfenol purificado; 176 partes de una mezcla de aceites minerales y 42 partes de nafta de petróleo con un punto de ebullición de 20° aproximadamente, se añade lentamente una mezcla de 18,4 partes de ácido nítrico concentrado (69-70 %) y 35 partes de agua. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas a unos 30-45°, se destila a 120°/20 torr (temperatura del vapor) y se filtra para formar una solución oleosa del nitrofenol intermedio deseado.

EJEMPLO 2

Se calienta en atmósfera de nitrógeno, a 145°, 1900 partes de una solución en aceite mineral de un fenol nitrado y alquilado como el descrito en el Ejemplo 1, conteniendo 43 %

1 de aceite mineral. Después se añaden lentamente a la mezcla
70 partes de hidrato de hidrazina, a lo largo de 5 horas,
mientras se mantiene la temperatura alrededor de 145°. Des-
pués la mezcla se calienta a 160° durante 1 hora mientras se
5 recogen 56 partes de un destilado acuoso. Se añaden otras
7 partes más de hidrato de hidrazina y la mezcla se mantiene
a 140° durante 1 hora más. Por filtración a 130° se obtiene
una solución oleosa del producto deseado que contiene 0,5 %
de nitrógeno.

10

EJEMPLO 3

15

20

25

A una mezcla de 800 partes de un polibuteno-fenol pre-
parado esencialmente como se ha descrito en el Ejemplo 1 y
944 partes de aceite mineral diluyente a 59° se añaden 72 par-
tes de ácido nítrico concentrado. La reacción se controla de
manera que la temperatura de reacción se mantenga entre 59
y 68°. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a
69-73° y después se calienta a 140° mientras se hace pasar
lentamente nitrógeno a través de la misma y se separa el
agua por destilación. Después se añaden lentamente 90 partes
de hidrato de hidrazina a la mezcla a 130-137°, durante 3 ho-
ras. Se agita la mezcla durante media hora a esta temperatura
y después se calienta a 160° mientras se hace pasar lentamen-
te nitrógeno a través de la misma y se adoptan las medidas
necesarias para recoger el destilado acuoso. El residuo es
una solución oleosa del producto deseado.

30

EJEMPLO 4

Una mezcla de 609 partes de polibuteno-fenol preparado
esencialmente como se ha descrito en el Ejemplo 1 y 454 partes
de aceite diluyente mineral se combina a 57°. A esta mezcla
se añaden, a lo largo de 8 horas, 46,5 partes de ácido nítri

1 co (66,3 %). La mezcla se agita durante hora y media a 58-
63° y después se calienta a 142° durante 1,7 horas, mientras
se hace pasar lentamente nitrógeno a través de la misma. La
mezcla se mantiene a 143-145° durante media hora y después
5 se enfría a 114°. Durante la reacción, se recogen 23 partes
de destilado. Por filtración de la mezcla a 113-126° se ob-
tiene una solución oleosa del intermediario nitro deseado,
con un contenido en nitrógeno de 0,64 %.

EJEMPLO 5

10 A 320 partes de la solución oleosa del polibuten-fenol
nitrado descrito en el Ejemplo 4 se añaden 12 partes de hi-
drazina acuosa (64 % de hidrazina) a lo largo de 6,25 horas,
a una temperatura de 160°. Por filtración se obtiene una so-
lución oleosa del producto deseado, con un contenido en ni-
15 trógeno del 0,59 %.

EJEMPLO 6

A una mezcla de 3000 partes de un fenol alquilado, pre-
parado esencialmente como se ha descrito en el Ejemplo 1,
con un sustituyente polibuteno de unos 70 átomos de carbono
y 3000 partes de ácido acético glacial, a 51°, se agregan
20 540 partes de ácido nítrico concentrado a lo largo de 3 ho-
ras. Durante la adición, la mezcla se mantiene a 51-63°.
La mezcla se mantiene a la temperatura ambiente durante
18 horas y después se calienta a 120° durante 6 horas mien-
25 tras se hace pasar nitrógeno lentamente a través de la mis-
ma. Se utilizan los medios necesarios para recoger el des-
tilado acuoso. Después la mezcla de reacción se destila a
140°/28 torr (temperatura del vapor) y el residuo se filtra
a 120° para dar el producto final deseado con un contenido
30 en nitrógeno de 2,55 %. Sobre esta base, se calcula que el

1 producto contiene un promedio de dos grupos nitro por fenol
alquilado.

EJEMPLO 7

5 A una mezcla de 545 partes del dinitrofenol alquilado
descrito en el Ejemplo 6 y 340 partes de aceite mineral di-
luyente a 125° se añaden 100 partes de hidrato de hidrazina.
Esta adición se realiza en atmósfera de nitrógeno durante
un periodo de 2,5 horas, mientras la temperatura se mantie-
ne a 122-125°. Después la mezcla de reacción se calienta a
10 reflujo a 123° durante 2,5 horas y se calienta durante 2 ho-
ras más a 155° mientras se recoge el destilado acuoso. Se
pasa una lenta corriente de nitrógeno a través de la mezcla
de reacción a 150-155° durante 2 horas más y el residuo se
filtra para dar una solución oleosa del producto deseado,
15 con un contenido en nitrógeno de 1,16 %.

EJEMPLO 8

A una mezcla de 361 partes de tetrapropenil-fenol y
271 partes de ácido acético glacial a 7-17° se añade una
mezcla de 90 partes de ácido nítrico (HNO₃ al 70 %) y 90 par-
tes de ácido acético glacial. La adición se realiza durante
20 hora y media mientras la mezcla de reacción se enfría exter-
namente a 7-17°. Se retira el baño de refrigeración y la mez-
cla de reacción se agita durante 2 horas a la temperatura
ambiente. Destilando a 134°/35 torr (temperatura del vapor)
25 y filtrando, se obtiene como residuo el intermediario ni-
trado deseado, con un contenido en nitrógeno del 65 %.

EJEMPLO 9

A 303 partes del intermediario nitrado descrito en el
Ejemplo 8 a 125°, bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden
30 100 partes de hidrato de hidrazina durante un periodo de

1 2,4 horas. La mezcla se somete a reflujo durante 2,5 horas
y después se destila a una temperatura del vapor de 155°. Se
5 hace pasar una lenta corriente de nitrógeno a través de la
mezcla de reacción mientras se mantiene a una temperatura de
155-190°. Por filtración del residuo se obtiene el producto
final deseado con un contenido en nitrógeno del 4,89 %.

Como se ha indicado anteriormente, las composiciones
nitrogenadas de esta invención son útiles como aditivos pa-
ra las composiciones lubricantes a base de aceites de visco-
10 sidad lubricante. Estas composiciones lubricantes encuentran
uso en diversas aplicaciones tales como la lubricación de los
motores de combustión interna. Los aditivos actúan como de-
tergentes o dispersantes de los lodos del motor que se acu-
mulan en el aceite durante su uso. Son especialmente útiles
15 en los aceites sometidos a medios a elevada temperatura o cí-
clicos, como los encontrados en el arranque y parada o en el
funcionamiento de un motor pesado.

Entre las composiciones lubricantes ilustrativas de
esta invención se encuentran los aceites lubricantes para
20 el cárter para los motores de combustión interna encendidos
por compresión o a chispa, como los motores diesel, Otto y
de dos ciclos de automóviles y camiones; motores marinos y
de ferrocarriles y similares. Para los fines de esta descrip-
ción, los motores Wankel se consideran motores de dos ci-
25 clos. Los motores utilizados en el equipo de jardinería,
sierras y aplicaciones similares, también pueden usar las com-
posiciones lubricantes de esta invención. Los fluidos de
transmisión automática, los lubricantes transaxiales, los lu-
bricantes de los engranajes, los aceites industriales como
30 lubricantes para el trabajado de metales, los fluidos hi-

1 dráulicos y otras composiciones de aceites y grasas también
pueden beneficiarse de las composiciones nitrogenadas de es-
ta invención.

5 Las composiciones lubricantes de esta invención pue-
den basarse en aceites naturales, aceites sintéticos, mez-
clas de aceites naturales, mezclas de aceites sintéticos y
mezclas de aceites naturales y sintéticos. Entre los aceites
naturales se encuentran los aceites animales y vegetales
(v.g. aceite de castor, aceite de manteca) así como los acei-
10 tes lubricantes minerales como los aceites de petróleo lí-
quido y los aceites lubricantes minerales tratados con disol-
ventes o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténi-
co o parafínico-nafténico mixto. También son aceites de base
útiles los aceites de viscosidad lubricante derivados de la
15 hulla o de la pizarra. Entre los aceites lubricantes sinté-
ticos se encuentran los aceites hidrocarbonados y los acei-
tes halohidrocarbonados como las olefinas homopolimerizadas
e interpolimerizadas (v.g. polibutilenos, polipropilenos,
copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados,
20 etc.); poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos),
etc. y mezclas de los mismos; alquilbencenos (v.g. dodecil-
bencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etil-
hexil)bencenos, etc.); polifenilos (v.g. bifenilos, terfeni-
los, polifenilos alquilados, etc.), difenil-éteres alquilados
25 y difenil-sulfuros alquilados y los derivados, análogos y
homólogos de los mismos y similares.

Los homopolímeros e interpolímeros de óxido de alqui-
leno y sus derivados donde los grupos hidroxilo terminales
han sido modificados por esterificación, eterificación, etc.,
30 constituyen otra clase de conocidos aceites lubricantes sin-

1 téticos. Estos son ilustrados por los aceites preparados por
polimerización de óxido de etileno o de óxido de propileno,
los éteres alquílicos y arílicos de estos polímeros de poli-
oxialquileno (v.g. éter metílico de poliisopropilenglicol
5 con un peso molecular promedio de 1000, éter difenílico de
polietilenglicol con un peso molecular de 500-1000, éter
dietílico de polipropilenglicol con un peso molecular de
1000-1500, etc. o ésteres monocarboxílicos o policarboxíli-
cos de los mismos, por ejemplo los ésteres de ácido acético,
10 ésteres de ácidos grasos C_3 - C_8 mixtos o el diéster del oxo-
ácido C_3 del tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos
son los ésteres de ácidos dicarboxílicos (v.g. ácido ftálico
ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenil-
15 succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico,
ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero del
ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, áci-
dos alquenilmalónicos, etc.) con diversos alcoholes (v.g.
alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, al-
20cohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéster de dietilengli-
col, propilenglicol, etc.). Son ejemplos específicos de es-
tos ésteres el adipato de dibutilo, el sebacato de di(2-etil-
hexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, aze-
lato de diisooctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioc-
25tilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster
2-etilhexílico del dímero del ácido linoleico, el éster com-
plejo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con
dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etil-
30hexanoico y similares.

1 Entre los ésteres útiles como aceites sintéticos tam
bién se encuentran los preparados a partir de ácidos mono-
carboxílicos C₅ a C₁₂ y los polioles y poliál-éteres como
neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipenta-
5. eritritol, tripentaeritritol, etc.

Los aceites a base de silicio, como los aceites de po-
lialquil-, poliaril-, polialcoxi-, o poliariloxisiloxano y
los aceites de silicato constituyen otra clase útil de lu-
bricantes sintéticos (v.g. silicato de tetraetilo, silica-
10 to de tetraisopropilo, silicato de tetra(2-etilhexilo), si-
licato de tetra(4-metilhexilo), silicato de tetra(p-t-butil-
fenilo), hexil(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)si-
loxanos, poli(metilfenil)siloxanos, etc.). Otros aceites
lubricantes sintéticos son los ésteres líquidos de los áci-
15 dos del fósforo (v.g. fosfato de tricresilo, fosfato de tri-
octilo, éster dietílico del ácido decanofosfónico, etc.),
tetrahidrofuranos poliméricos y similares.

En la composición lubricante de esta invención pueden
utilizarse aceites no refinados, refinados y rerefinados,
20 naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o más de
cualesquiera de ellos) del tipo anteriormente descrito. Los
aceites no refinados son los obtenidos directamente de una
fuente natural o sintética, sin ningún otro tratamiento de
purificación. Por ejemplo, un aceite de pizarra obtenido
25 directamente de las operaciones de retorta, un aceite de pe-
tróleo obtenido directamente de la destilación primaria o un
aceite éster obtenido directamente de un proceso de esteri-
ficación y utilizado sin posterior tratamiento, serían acei-
tes no refinados. Los aceites refinados son similares a los
30 no refinados, a excepción de que han sido tratados adicional-

1 mente en una o más etapas de purificación para mejorar una
o más propiedades. Los expertos en este campo conocen mucho
de estas técnicas de purificación, como extracción con di-
5 solvente, destilación secundaria, extracción con ácidos o
bases, filtración, percolación, etc. Los aceites rerefinados se obtienen por procedimientos similares a los utilizados para obtener aceites refinados, aplicados a los aceites refinados que ya han sido utilizados en servicio. Estos aceites rerefinados también se conocen como aceites regenerados o reprocesados y con frecuencia son procesados adicionalmente por técnicas dirigidas a eliminar los aditivos agotados y los productos de descomposición del aceite.

10 En general, se disuelven o dispersan establemente alrededor de 0,05-30 partes (en peso), habitualmente alrededor de 0,1-15 partes, de por lo menos una composición nitrogenada de esta invención en 100 partes de aceite, para producir un lubricante satisfactorio. La invención también considera el uso de otros aditivos en combinación con la composición del invento. Estos aditivos son, por ejemplo,
15 detergentes auxiliares y dispersantes de los tipos sin cenizas y productores de cenizas, agentes inhibidores de la oxidación, agentes depresores del punto de fluidez, agentes para presiones extremas, estabilizantes del color y agentes antiespumantes.

20 El término "establemente dispersado" en el sentido utilizado en esta memoria y en las reivindicaciones se refiere a una composición (v.g. un solo aditivo o compuesto, una mezcla de dos o más aditivos o compuestos, etc.) que se dispersa en un medio dado hasta el punto de que le permite funcionar en la forma pretendida. Así, por ejemplo,
25
30

1 cuando se utiliza una composición de este invento en un acei-
te, es suficiente que la composición esté suspendida en el
aceite en cantidad suficiente para permitir que el aceite
5 presente una o más de las propiedades deseadas comunicadas
al mismo por la composición suspendida. Esta suspensión pue-
de conseguirse por diversos métodos convencionales, por ejem-
plo haciendo circular constantemente el aceite o haciéndolo
salpicar en diversos tipos de sistemas lubricantes. Para con-
10 seguir una dispersión o suspensión estable en las composi-
ción, pueden utilizarse los dispersantes convencionales
(como los dispersantes nitrogenados acilados descritos en la
patente estadounidense 3.219.666) frecuentemente encontrados
en los aceites lubricantes y combustibles. En cualquier caso
15 las composiciones de esta invención son "solubles" o "esta-
blemente dispersables" en los medios normalmente líquidos
en los que se utilizan, por lo menos a las concentraciones
mínimas establecidas en otra parte de esta memoria. Por lo
tanto, la terminología "soluble" y "establemente dispersa-
20 ble" se utiliza de forma convencional y será comprendida por
los que posean los conocimientos habituales en este campo.

En el sentido utilizado en la memoria y en las reivin-
dicaciones, el término "sustancialmente inerte" cuando se
refiere a disolventes, diluyentes, aceites de base y simila-
res, significa que el disolvente, diluyente, etc., es inerte
25 a los cambios químicos o físicos bajo las condiciones en las
que es utilizado, de manera que no interfiere materialmente
de forma adversa con la preparación, almacenamiento, mezcla-
do y/o funcionamiento de las composiciones nitrogenadas,
aceites, combustibles o concentrados de esta invención, en
30 el contexto de su aplicación pretendida. Por ejemplo, peque-

1 ñas cantidades de un disolvente, diluyente, etc., pueden ex-
pèrimentar una reacción o degradación mínimas sin impedir la
preparación ni el uso de las composiciones de la invención
como se ha descrito aquí. En otras palabras, esta reacción
5 o degradación, aunque técnicamente discernible, no sería su-
ficiente para impedir al operador con unos conocimientos nor-
males en este campo preparar y utilizar la invención para
sus fines pretendidos. Por lo tanto, el término "sustancial-
mente inerte", en el sentido utilizado aquí es fácilmente
10 comprendido y apreciado por las personas expertas en este
campo.

Las composiciones nitrogenadas de esta invención tam-
bién pueden ser utilizadas en los combustibles, donde fun-
cionan como detergentes/dispersantes de los lodos del motor,
15 detergentes del carburador y agentes demulsionantes. Las
composiciones combustibles de esta invención habitualmente
contienen una porción mayoritaria de un combustible normal-
mente líquido, por ejemplo un combustible destilado del pe-
tróleo hidrocarbonado (v.g. gasolina para motores, como de-
20 fine la especificación ASTM D-439-73 y carburante diesel o
fuel-oil como define la especificación ASTM D-396). Las com-
posiciones combustibles normalmente líquidas que contienen
materiales no hidrocarbonados como alcoholes, éteres, com-
puestos nitrados orgánicos y similares (v.g. metanol, etanol,
25 éter dietílico, éter metiletílico, nitrometano) también es-
taránincluidas en esta invención, como lo están los combus-
tibles líquidos derivados de aceites vegetales o minerales
como maíz, alfalfa, pizarra y hulla. Los combustibles normal-
mente líquidos que son mezclas de uno o más combustibles
30 hidrocarbonados y uno o más materiales no hidrocarbonados

1 también están considerados en esta invención. Son ejemplos
de estas mezclas las combinaciones de gasolina y etanol, car-
burante diesel y éter, gasolina y nitrometano, etc. Es espe-
cialmente preferida la gasolina, es decir, una mezcla de hi-
5 drocarburos con un punto de ebullición ASTM de 60°C al pun-
to de destilación del 10 % y de unos 205°C al punto de des-
tilación del 90 %.

En general, estas composiciones combustibles contienen
por lo menos una composición nitrogenada de esta invención
10 en cantidad suficiente para comunicar propiedades dispersan-
tes, detergentes o demulgentes al combustible; habitualmente
esta cantidad es alrededor de 1 a 10.000 partes en peso de
la composición nitrogenada por millón de partes en peso de
combustible y preferiblemente de 4 a 1000 partes en peso de
15 la primera. Se prefieren las composiciones de combustible a
base de gasolina que presentan propiedades de dispersión y
detergencia de los lodos del motor y propiedades de detergen-
cia del carburador.

Las composiciones combustibles de esta invención, ade-
20 más de las composiciones de la misma, pueden contener otros
aditivos que son muy conocidos por los expertos en este cam-
po. Entre estos podemos citar los agentes antidetonantes co-
mo los compuestos de tetraalquilplomo, los secuestradores de
plomo como los haloalcanos (v.g. dicloruro de etileno y di-
25 bromuro de etileno), los preventores o modificadores de los
depósitos como los fosfatos de triarilo, colorantes, mejora-
dores del cetano, antioxidantes como 2,6-di-t-butil-4-metil-
fenol, inhibidores de la oxidación, como ácidos y anhídridos
succínicos alquilados, agentes bacteriostáticos, inhibidores
30 de la formación de gomas, desactivantes de los metales, de-

1 múlgentes, agentes anticongelantes y similares. Frecuentemen
te se utilizan en las composiciones combustibles (especial-
mente gasolinas) aceites minerales refinados, especialmen-
te kright-stocks y olefinas inferiores homopolimerizadas e
5 interpolimerizadas oleosas, como copolímeros de etileno /pro
pileno, polipropileno y polibutenos, etc., para reducir la
formación de depósitos en los sistemas de inducción de los
motores que utilizan dichos combustibles.

10 En ciertas composiciones combustibles preferidas de
esta invención, las composiciones antes descritas de la in-
vención se combinan con otros dispersantes sin cenizas en la
gasolina. Estos dispersantes sin cenizas son preferiblemente
ésteres de un mono- o polioliol y un ácido monocarboxílico o
15 policarboxílico de elevado peso molecular, acilante, que con
tiene como mínimo 30 átomos de carbono en el radical acilo.
Estos ésteres son muy conocidos por los expertos en este can
po. Véase, por ejemplo, la patente francesa 1.396.645; paten-
tes británicas 981.950 y 1055.337; patentes estadounidenses
20 3.255.108, 3.311.558, 3.331.776, 3.346.354, 3.522.179,
3.579.450, 3.542.680, 3.381.022, 3.639.242, 3.697.428 y
3.708.522 y la memoria de la patente británica 1.306.529.
Estas patentes son expresamente incorporadas aquí por refe-
rencia a su descripción de ésteres adecuados y métodos para
su preparación. En general, la relación ponderal de las com-
25 posiciones de esta invención a los dispersantes sin cenizas
antes mencionados es alrededor de 0,1 a 10,0; preferiblemen-
te alrededor de 1 a 10 partes de composición de esta inven-
ción por cada parte de dispersante sin cenizas.

30 Todavía en otra realización de este invento, las com-
posiciones nitrogenadas del mismo pueden combinarse con pro-

1 ductos de condensación de Mannich formados a partir de fenoles, aldehidos, poliaminas y aminopiridinas sustituidos, para formar aditivos para lubricantes y/o combustibles. Estos productos de condensación estén descritos en las patentes
5. estadounidenses 3.649.659, 3.558.743, 3.539.633, 3.704.308 y 3.724.277.

Las composiciones nitrogenadas de esta invención pueden ser agregadas directamente al combustible o al aceite lubricante para formar las composiciones combustibles y lubricantes de esta invención o pueden ser diluidas por lo menos con un disolvente/diluyente orgánico, normalmente líquido y sustancialmente inerte, tal como aceite mineral, xileno, alcohol, nitroalcano inferior, cloroalcano inferior o un combustible normalmente líquido como los descritos anteriormente, para formar un concentrado aditivo que después se
10 agrega al combustible o aceite lubricante en cantidades suficientes para formar la composición combustible o lubricante de la invención, aquí descrita. Estos concentrados generalmente contienen alrededor de 30 a 90 % de la composición nitrogenada de esta invención y pueden contener además
15 cualquiera de los aditivos convencionales antes descritos, especialmente los dispersantes sin cenizas antes descritos, en las proporciones indicadas. El resto del concentrado está constituido por el disolvente/diluyente.
20

25 Esta invención también incluye aceites lubricantes para motores de dos ciclos que contienen las composiciones nitrogenadas antes descritas. En general, las composiciones de aceite lubricante para motores de dos ciclos contienen alrededor de 98 a 55 % de aceite o de una mezcla de aceites de
30 viscosidad lubricante. Las composiciones típicas contienen

1 alrededor de 90 a 70 % de aceite. Los aceites actualmente
preferidos son los aceites minerales y las mezclas de acei-
tes minerales y aceites sintéticos poliméricos y/o ésteres.
5 Las fracciones oleosas de polibuteno de pesos moleculares
de 250 a 1000 aproximadamente (medidos por osmometría en
fase de vapor) y los aceites ésteres de ácidos grasos y po-
lioles como el pentaeritritol y el trimetilolpropano son
aceites sintéticos útiles típicos.

10 Estas composiciones oleosas contienen alrededor de 2 a
30 %, típicamente alrededor de 5 a 20 %, de por lo menos
una composición nitrogenada como las descritas anteriormen-
te. También puede haber presentes otros aditivos como deter-
gentes y dispersantes auxiliares del tipo sin cenizas y pro-
ductor de cenizas, antioxidantes, agentes copulantes, agen-
tes depresores del punto de fluidez, agentes para presiones
15 extremas, estabilizantes del color y agentes antiespumantes.

Los detergentes-dispersantes de los tipos sin cenizas
y de los tipos metálicos productores de cenizas se utili-
zan para controlar la adherencia de los segmentos al pistón
20 y la limpieza general del motor. Los lubricantes para moto-
res de dos ciclos de gran rendimiento requieren el uso de
dispersantes sin cenizas adecuados debido a que los deter-
gentes formadores de cenizas suelen formar depósitos en la
cámara de combustión que inducen una preignición. Otras
25 formulaciones para uso en condiciones de servicio menos se-
veras pueden contener sulfonatos o fenatos de calcio, ba-
rio o magnesio, sólo o en combinaciones entre sí o en com-
binación con dispersantes sin cenizas. Pueden incluirse
30 antioxidantes para aumentar la estabilidad térmica del lu-
bricante.

1 En los aceites para motores de dos ciclos se han utili-
zados y se están utilizando mejoradores poliméricos del ín-
dice de viscosidad para aumentar la resistencia de la pelí-
cula de lubricante y la limpieza del motor. Puede utilizar-
5 se un colorante con fines de identificación y para indicar
cuando una mezcla combustible para motores de dos ciclos
contiene lubricante. En algunos productos se incorporan
agentes copulantes para conseguir una mayor solubilidad de
los componentes y mejorar la tolerancia al agua de la mez-
10 cla de combustible/lubricante.

En los aceites para motores de dos ciclos para aplica-
ciones especiales se utilizan agentes antidesgaste y mejo-
radores de la lubricidad, especialmente aceites de esperma
sulfurado y sustitutos del aceite de esperma sulfurado y
15 otros ácidos grasos y aceites vegetales, como aceite de
castor, por ejemplo para los vehículos de carreras y para
relaciones de combustible/lubricante muy altas. Algunas ve-
ces se emplean secuestradores o modificadores de los depó-
sitos en la cámara de combustión para aumentar la dura-
20 ción de las bujías y eliminar los depósitos de carbono. Pa-
ra esta aplicación pueden utilizarse compuestos halogenados
y/o materiales que contienen fósforo.

Los inhibidores del orín y de la corrosión de todos
los tipos son y pueden ser incorporados a las formulacio-
25 nes de aceites para motores de dos ciclos. Algunas veces se
utilizan odoríferos y desodorantes por razones estéticas.

En las composiciones de aceite para motores de dos
ciclos de esta invención también pueden utilizarse agentes
dotadores de lubricidad como polímeros sintéticos (v.g.
30 poliisobuteno con un peso molecular promedio en número com-

1 prendido aproximadamente entre 750 y 15.000, medido por
osmometría en fase de vapor o por cromatografía de permea-
ción de gel), poliol-éteres (v.g. poli(oxietilen-oxipro-
5 pilen)éteres) y ésteres oleosos (v.g. los ésteres descritos
anteriormente). Para este fin pueden utilizarse también las
fracciones de aceites naturales tales como bright-stocks
(los productos relativamente viscosos formados durante la
manufactura convencional de aceites lubricantes a partir
del petróleo). Habitualmente, estos se encuentran en el
10 aceite para motores de dos ciclos en una proporción del
3 al 20 % aproximadamente de la composición total de aceite.

Los aceites para motores de dos ciclos de esta inven-
ción también pueden contener detergentes-dispersantes auxi-
15 liares. Son ejemplos típicos las amidas, sales de aminas
y/o amidinas formadas por reacción de ácidos grasos de 5 a
unos 22 átomos de carbono (v.g. ácido isoesteárico y mezclas
de ácido isoesteárico y ácido esteárico) con una alquilen-
poliamina de 2 a unos 10 grupos amino y 2 a unos 20 átomos
de carbono, como etilendiamina, dietilentriamina, trieti-
20 lentetramina, tetraetilenpentamina, etc., incluidas las mez-
clas comerciales de estas alquilenpoliaminas. Estos deter-
gentes-dispersantes auxiliares están representados por los
descritos en la patente estadounidense nº 3.169.980, que se
incorpora aquí expresamente por referencia a dicha descrip-
25 ción.

También pueden incluirse las composiciones oleosas
de esta invención, diluyentes como naftas de petróleo que
hierven a unos 38-90° (v.g. disolvente Stoddard), típicamen-
te en una proporción del 5 al 25 %.

30 Una composición lubricante oleosa ilustrativa para mo-

1 tores de dos ciclos contiene 2-10 % de una o más de las com-
 pósitos nitrogenadas antes descritas, v.g. la descrita en
 el Ejemplo 2, y un aceite de base constituido aproximada-
5 mente por 70-80 partes en volumen de aceite neutro 650,
 8-12 partes en volumen de bright-stock y 10-20 partes en vo-
 lumen de disolvente Stoddard.

 Como saben los expertos en este campo, los aceites lu-
 bricantes para motores de dos ciclos pueden ser agregados
 directamente al combustible para formar una mezcla de aceite
10 combustible que después se introduce en el cilindro del mo-
 tor. Estas mezclas de aceite lubricante y combustible están
 dentro de los límites de esta invención. Generalmente estas
 mezclas de lubricante-combustible contienen, por cada parte
 de aceite, alrededor de 15-250 partes de combustible y tí-
15 picamente contienen 1 parte de aceite por unas 50-100 partes
 de combustible.

 Otro ejemplo típico de los aceites lubricantes para
 motores de dos ciclos de esta invención es el siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
20	Aceite de base ¹	60,0
	Bright-Stock ²	10,0
	Disolvente Stoddard	15,0
	Aditivo fenólico nitrogenado ³	15,0

25 ¹ Un aceite neutro refinado con disolvente, con una visco-
 sidad de 650 SUS a 98,8°C.

² Con una viscosidad de 150 SUS a 98,8°C.

³ Una solución de aceite mineral que contiene una composi-
 ción nitrogenada como la descrita en el Ejemplo 7.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita

1 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la preparación de composiciones orgánicas nitrogenadas, útiles como aditivos para composiciones lubricantes, composiciones combustibles normalmente líquidas y concentrados aditivos, cuyo método consiste en hacer reaccionar:

(A) por lo menos un nitrofenol de fórmula



15 donde R es un sustituyente de base hidrocarbonada que contiene como mínimo 10 átomos de carbono alifáticos; a, b y c son cada uno de ellos independientemente números enteros de 1 hasta tres veces el número de núcleos aromáticos presentes en Ar, con la condición de que la suma de a, b y c no es superior 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 y halógeno y combinaciones de dos o más de dichos sustituyentes opcionales, con

20 (B) por lo menos una fuente de hidrazina, opcionalmente en presencia de por lo menos un catalizador metálico de la descomposición de la hidrazina; y después combinar la composición así obtenida con un lubricante o un combustible normalmente líquido que opcionalmente puede contener pequeñas cantidades de otros aditivos modificadores de sus propiedades.

25 2. Un método según la Reivindicación 1, donde la reacción de (A) con (B) tiene lugar en ausencia de dicho catalizador metálico.



1

3. Un método según la Reivindicación 2, donde la fuente de hidrazina es hidrazina, semicarbazidas, un hidrazindicarboxilato de un alcohol inferior, mezclas de dos o más de estos compuestos o mezclas de uno o más de ellos con agua.

5

4. Un método según la Reivindicación 1, donde Ar es un núcleo bencénico, a, b y c son cada uno de ellos independientemente 1 ó 2 y por lo menos un grupo R está situado en posición orto o para con respecto a por lo menos un grupo -OH unido directamente al núcleo bencénico Ar.

10

5. Un método según la Reivindicación 4, donde la reacción de (A) con (B) tiene lugar en ausencia de dicho catalizador.

15

6. Un método según la Reivindicación 4, donde la fuente de hidrazina es hidrazina, semicarbazidas, un hidrazindicarboxilato de un alcohol inferior, mezclas de dos o más de estos compuestos o mezclas de uno o más de ellos con agua.

20

7. Un método según la Reivindicación 1, donde hay alrededor de 1,5 a 5 moles de la fuente de hidrazina (B) por cada equivalente del nitrofenol (A) y la temperatura de reacción es superior a unos 50°C.

25

8. Un método según la Reivindicación 3, donde hay alrededor de 1,5 a 5 moles de la fuente de hidrazina (B) por cada equivalente del nitrofenol (A) y la temperatura de reacción es superior a unos 50°C.

30

9. Un método según la Reivindicación 4, donde hay alrededor de 1,5 a 5 moles de la fuente de hidrazina (B) por cada equivalente del nitrofenol (A) y la temperatura de reacción es superior a unos 50°C.

1

10. Un método según la Reivindicación 1, donde la reacción de (A) con (B) tiene lugar en presencia de un catalizador metálico de la descomposición de la hidrazina, donde el metal está seleccionado entre el grupo formado por platino, paladio, níquel, cobre, hierro, rutenio, cobalto, rodio y mezclas de dos o más de cualquiera de ellos.

5

11. Un método según la Reivindicación 10, donde la fuente de hidrazina es hidrazina, semicarbazida, un hidrazincarboxilato de un alcohol inferior, mezclas de dos o más de estos compuestos o mezclas de uno o más de ellos con agua.

10

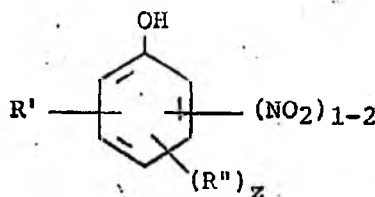
12. Un método según la Reivindicación 11, donde Ar es un núcleo bencénico; a, b y c son cada uno de ellos independientemente 1 ó 2 y por lo menos un grupo R está situado en posición orto o para con respecto a por lo menos un grupo -OH directamente unido al núcleo bencénico Ar.

15

13. Un método según la Reivindicación 1 para la preparación de composiciones orgánicas nitrogenadas, que consiste en hacer reaccionar:

20

(A) por lo menos un nitrofenol de fórmula



25

donde R' es un sustituyente de base hidrocarbonada con un promedio de unos 30 a unos 700 átomos de carbono alifáticos, situado en posición orto o para con respecto al grupo hidroxilo; R'' es un miembro seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, alcoxilo inferior y halógenos y z es 0 ó 1, con

30

1 (B) una fuente de hidrazina seleccionada entre el
grupo formado por hidrazina, semicarbazida, un hidrazin-
dicarboxilato de un alcohol inferior, mezclas de dos o más
5 de estos compuestos y mezclas de uno o más de ellos con
agua, opcionalmente en presencia de por lo menos un cata-
lizador metálico de la descomposición de la hidrazina.

14. Un método según la Reivindicación 13, donde la
reacción de (A) con (B) tiene lugar en ausencia de dicho
catalizador.

10 15. Un método según la Reivindicación 14, donde z
es 0 y R' es un grupo alquilo o alquénilo.

16. Un método según la Reivindicación 15, donde R'
tiene un promedio de 50 a 500 átomos de carbono aproxima-
damente.

15 17. Un método según la Reivindicación 16, donde R'
es un grupo derivado del polibuteno, situado en posición
para con respecto al grupo -OH.

18. Un método según la Reivindicación 14, donde hay
alrededor de 1,5 a 5,0 moles de la fuente de hidrazina (B)
20 por cada equivalente del nitrofenol (A) y la temperatura de
reacción es superior a unos 50°C .

19. Un método según la Reivindicación 16, donde hay
alrededor de 1,5 a 5,0 moles de la fuente de hidrazina (B)
por cada equivalente del nitrofenol (A) y la temperatura de
25 reacción es superior a unos 50°C .

20. Un método según la Reivindicación 17, donde hay
alrededor de 1,5 a 5,0 moles de la fuente de hidrazina (B)
por cada equivalente del nitrofenol (A) y la temperatura de
reacción es superior a unos 50°C .

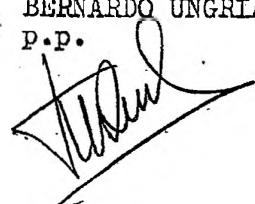
1
5
21. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la composición orgánica nitrogenada se combina en una cantidad minoritaria, suficiente para comunicar propiedades de dispersión/detergencia, con una cantidad mayoritaria de un aceite de viscosidad lubricante o de un combustible normalmente líquido.

10
22. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde se combina una composición orgánica nitrogenada, en una proporción del 30 al 90 % en peso aproximadamente, con un disolvente/diluyente orgánico, normalmente líquido y sustancialmente inerte para formar un concentrado aditivo.

15
23. Se reivindica por último como objeto: sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN METODO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ORGANICAS NITROGENADAS, UTILES COMO ADITIVOS PARA COMPOSICIONES LUBRICANTES, COMPOSICIONES COMBUSTIBLES NORMALMENTE LIQUIDAS Y CONCENTRADOS ADITIVOS.

20
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 de agosto de 1.977
BERNARDO UNGRIA
P.P.



25
30
