



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0804917-3 B1

(22) Data do Depósito: 13/11/2008

(45) Data de Concessão: 18/04/2017



(54) Título: MÉTODOS PARA PRODUZIR UMA NITRONA E PARA ESTABILIZAR COMBUSTÍVEL OU ÓLEO LUBRIFICANTE, E, COMPOSTO

(51) Int.Cl.: C07C 211/28; C07C 215/46; C07C 291/04; C10L 10/04

(30) Prioridade Unionista: 14/03/2008 US 60/069450, 15/11/2007 US 61/003177

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY

(72) Inventor(es): RAJIV MANOHAR BANAVALI; BHARATI DINKAR CHHEDA; BARRY WEINSTEIN

“MÉTODOS PARA PRODUZIR UMA NITRONA E PARA ESTABILIZAR COMBUSTÍVEL OU ÓLEO LUBRIFICANTE, E, COMPOSTO”

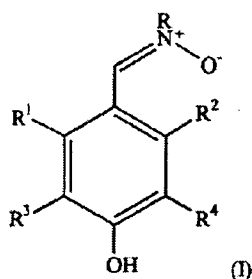
Esta invenção diz respeito a um método para a preparação de compostos de nitrona aromáticos, e a um método para o uso dos compostos de nitrona como estabilizadores de combustível e óleo.

Nitronas foram preparadas por uma variedade de métodos. Por exemplo, Pat. U.S. Nº 5.527.828 divulga nitronas aromáticas produzidas por condensação de alquilidroxilaminas com benzaldeídos. Entretanto, a maior parte das alquilidroxilaminas não está disponível comercialmente, e deve ser sintetizada em uma etapa separada.

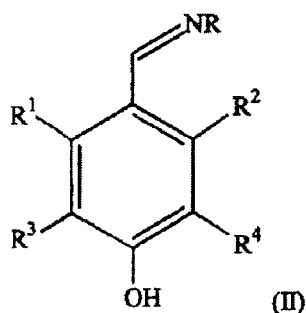
O problema dirigido por esta invenção é para encontrar um preparação alternativa de nitronas.

REALTÓRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece um método para produzir uma nitrona da fórmula (I)



em que R é um grupo alquila ramificado tendo de quatro a trinta átomos de carbono; R¹, R², R³ e R⁴ independentemente são hidrogênio ou grupos alquila tendo de um a seis átomos de carbono; o dito método compreendendo tratar uma imina tendo a fórmula (II)



com um peroxiácido.

A presente invenção fornece ainda um método para estabilizar combustível ou óleo lubrificante adicionando-se 0,01 a 5 % em peso da nitrona da fórmula (I).

5 A presente invenção fornece ainda novos compostos da fórmula (I) em que R é terciário e tem de nove a trinta átomos de carbono.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Porcentagens são porcentagens em peso (“ % em peso”) e temperaturas são em ° C, a menos que de outro modo especificado. Um grupo
 10 “alquila” é um grupo hidrocarbila saturado tendo de um a trinta átomos de carbono em um arranjo ramificado ou cíclico, linear. Um “peroxiácido” é um composto orgânico tendo um grupo peroxiácido carboxílico, C(O)OOH. Preferivelmente, um peroxiácido é um peroxiácido aromático, mais preferivelmente ácido peroxibenzóico ou um ácido peroxibenzóico
 15 substituído (por exemplo, alquila, nitro, alcóxi, halo), e a maior parte preferivelmente ácido meta-cloroperoxibenzóico (“MCPBA”). Um “combustível” é qualquer substância queimada em um motor de combustão interna ou fornalha de aquecimento, incluindo, por exemplo, gasolina, querosene, combustível diesel, combustível de motor a jato, diesel
 20 biocombustível, óleo combustível, e combustível bunker C (óleo combustível número 6 para aplicações marítimas).

A imina da fórmula (II) pode ser preparada e isolada antes do tratamento com peroxiácido, ou a imina pode ser formada e tratada com peroxiácido sem isolamento. A imina tipicamente é preparada de 3,5,-di-terc-
 25 butil-4-hidroxibenzaldeído e uma amina RNH₂, embora outras preparações de iminas são conhecidas na técnica.

Em algumas formas de realização da invenção, o grupo alquila ramificado R é um grupo alquila terciário. Em algumas formas de realização, o grupo alquila terciário é derivado de um ou mais das aminas PRIMENE[®]

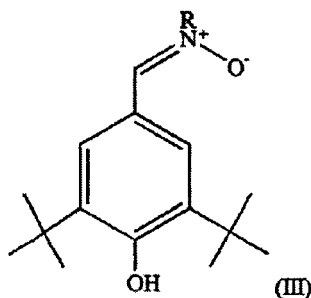
disponíveis da Rohm e Haas Company; Philadelphia, PA. Por exemplo, uma mistura isomérica de aminas primárias de alquila terciária C₁₆ a C₂₂ (amina PRIMENE JM-T); uma mistura isomérica de aminas primárias de alquila terciária C₈ a C₁₀ (amina PRIMENE BC-9); uma mistura isomérica de aminas primárias de alquila terciária C₁₀ a C₁₅ (amina PRIMENE 81-R); ou misturas destas. Em algumas formas de realização, a amina é uma diamina em que cada grupo amino é ligado a um grupo alquila terciário. Um exemplo de tal uma amina é amina PRIMENE MD, disponível da Rohm e Haas Company; Philadelphia, PA. Nestas formas de realização, preferivelmente a amina PRIMENE é condensada com o benzaldeído substituído correspondente para produzir imina (II).

Em algumas formas de realização da invenção, o grupo alquila ramificado R é derivado de uma amina cíclica ou policíclica tendo de seis a vinte átomos de carbono, alternativamente de oito a dezesseis átomos de carbono. Em algumas formas de realização, R é alquila terciária. Exemplos de aminas cíclicas ou policíclicas adequadas incluem 1-aminoadamantano e amina PRIMENE MD.

Em algumas formas de realização da invenção, o grupo alquila ramificado R tem pelo menos seis átomos de carbono, alternativamente pelo menos oito átomos de carbono. Em algumas formas de realização, o grupo alquila ramificado R é terciário, e tem de oito a vinte e dois átomos de carbono, alternativamente de oito a dezesseis átomos de carbono, embora em quantidades pequenas, isto é, menos do que 1 % de grupos alquila maiores são permitidos em outros casos. Por exemplo, aminas PRIMENE contêm quantidades pequenas de grupos alquila maiores.

Em algumas formas de realização da invenção, R², R³ e R⁴ são grupos alquila tendo de um a quatro átomos de carbono. Em alguns aspectos destas formas de realização, R³ e R⁴ são grupos alquila tendo de um a quatro átomos de carbono e R¹ e R² são hidrogênio ou metila;

alternativamente, R^3 e R^4 são grupos alquila tendo de um a quatro átomos de carbono e R^1 e R^2 são hidrogênio; alternativamente, R^3 e R^4 são terc-butila e R^1 e R^2 são hidrogênio ou metila; alternativamente R^3 e R^4 são terc-butila e R^1 e R^2 são hidrogênio. Uma nitrona particularmente preferida tem a fórmula (III):



- 5 Em algumas formas de realização da invenção, a nitrona é preparada do benzaldeído substituído correspondente, por exemplo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldeído, sem isolamento da imina. Nestas formas de realização, o benzaldeído e a amina, RNH_2 são contatados, e água é removida, preferivelmente por destilação ou pelo uso de um agente desidratante.
- 10 Peroxiácido é depois combinado com a solução de imina resultante.

- Em algumas formas de realização da invenção, a imina é combinada com o peroxiácido em uma temperatura de -30°C a 20°C . Em algumas formas de realização, a temperatura é não mais do que 15°C , alternativamente não mais do que 10°C , alternativamente não mais do que 5°C .
- 15 C. Em algumas formas de realização, a temperatura é pelo menos -20°C , alternativamente pelo menos -10°C . Preferivelmente, a mistura de reação é mantida nesta faixa de temperatura durante pelo menos 30 minutos depois que a imina e o peroxiácido são combinados, alternativamente pelo menos 60 minutos, alternativamente pelo menos 2 horas. Depois deste tempo, a
- 20 temperatura da mistura de reação tipicamente é elevada à pelo menos 10°C , alternativamente pelo menos 15°C ; mas não mais do que 30°C , alternativamente não mais do que 25°C . Preferivelmente, a mistura de reação é mantida nesta faixa de temperatura mais alta durante pelo menos 1 hora, alternativamente pelo menos 2 horas, alternativamente pelo menos 4 horas.

O solvente para a reação pode ser qualquer solvente em que a imina e o peroxiácido solúveis, e que não reajam significativamente com o peroxiácido. Por exemplo, solventes adequados incluem cloreto de metileno, acetato de etila, acetato de metila, t-butanol, éter dietílico, etanol e clorofórmio. Acetato de etila é preferido.

Em formas de realização da invenção em que a nitrona da fórmula (I) é adicionada ao óleo lubrificante ou combustível como um estabilizador, preferivelmente a quantidade de nitrona adicionada é pelo menos 0,001 %, alternativamente pelo menos 0,01 %, alternativamente pelo menos 0,05 % em peso, alternativamente pelo menos 0,1 % em peso, alternativamente pelo menos 0,2 % em peso. Preferivelmente, a quantidade de nitrona é não maior do que 3 % em peso, alternativamente não maior do que 2 % em peso, alternativamente não maior do que 1 % em peso, alternativamente não maior do que 0,5 % em peso. Outros aditivos que podem ser usados em combinação com a nitrona da fórmula (I) incluem ZDDP (ditio dialquil fosfatos de zinco), difenilaminas octiladas ou butiladas, e fenóis impedidos.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Preparação de 2,6-di-terc-butil-4-(N-terc-octil) nitronil fenol (DBONP) Com Isolamento de Imina

(a) Preparação de 2,6-di-terc-butil-4-((2,4,4-trimetilpentan-2-ilimino)metil) fenol

A um frasco de fundo redondo de 4 bocas carregado com nitrogênio de 250 mL, equipado com um agitador magnético revestido com TEFLON, um termômetro, fluxo de gás nitrogênio, funil de adição, e um aparelho Dean-Stark equipado com um condensador e um receptor foram adicionados 9,8590 g (0,042 moles) de 3,5,-di-t-butil-4-hidroxibenzaldeído seguido por 100 mL de tolueno com agitação vigorosa. A solução não foi clara e o aldeído não foi solúvel em tolueno na temperatura ambiente. 5,8 g de t-octilamina foram adicionados na reação por intermédio de funil de adição. O frasco de reação foi lentamente aquecido até 60° C por manta de

aquecimento, e a temperatura foi controlada por um Controlador/Monitor THERM-O-WATCH[®]. A solução tornou-se marrom avermelhado totalmente escuro. A reação foi monitorada durante 2 horas a 60° C por Cromatografia de Camada Fina (TLC). Depois a temperatura foi elevada até 110° C para
5 remover a água por azeótropo com tolueno. O azeótropo de água e tolueno foi coletado em um receptor ligado a Dean-Stark. Depois que a quantidade calculada de água foi removida, a reação foi esfriada até a temperatura ambiente. A conclusão da reação foi monitorada por análise de Espectroscopia de Infravermelho (IR) e pela quantidade de água coletada no
10 receptor Dean-Stark. A análise de IR confirmou o desaparecimento do número de onda 1682 cm⁻¹ (aldeído C=O) e aparecimento do número de onda 1621 cm⁻¹ (imina C=N). A imina foi coletada evaporando-se tolueno usando um evaporador rotativo sob aspiração de água com 94,48 % de rendimento.

(b) Preparação de 2,6-di-terc-butil-4-(N-terc-octil) nitronil fenol (DBONP)

15 13,7 g (0,0396 moles) de 2,6-di-terc-butil-4-((2,4,4-trimetilpentan-2-ilimino)metil)fenol da parte (a) foram adicionados a um frasco de fundo redondo de 3 bocas de 500 mL equipado com um termômetro, um condensador, e um funil de alimentação de adição com braço de equalização de pressão. 100 mL de cloreto de metileno foram adicionados ao
20 frasco para dissolver a imina. Uma solução de 10,18 g de ácido meta-cloroperoxibenzóico purificado (MCPBA comercialmente disponível tipicamente é 70 a 77 % puro. A impureza é ácido m-clorobenzóico, que é mais ácido do que o perácido. MCPBA é assim purificado por lavagem com um tampão de fosfato de pH 7,5 e secagem em pressão reduzida.) em 100 mL
25 de acetato de etila foi fabricado em um béquer e transferido ao funil de alimentação. O frasco de reação foi esfriada até 0° C usando banho de gelo. Uma vez que a temperatura atingiu 0° C, a solução de MCPBA do funil de alimentação foi alimentada ao frasco de reação lentamente durante um período de 45 a 60 minutos, enquanto mantendo a temperatura a 0° C. A

mistura de reação tornou-se inicialmente azulada em cor e eventualmente mudou para verde. A mistura de reação foi mantida durante 2 horas a 0° C e depois lentamente deixada aquecer até a temperatura ambiente. A mistura de reação foi transferida para um funil separatório de 1 litro. A mistura depois foi lavada duas vezes com 100 mL de solução de NaHCO₃ a 7 % seguido por lavagem com água 2 X 100 mL cada. Depois a mistura foi lavada duas vezes com 100 mL de solução de cloreto de sódio saturada, depois com 2 X 100 mL de água. A mistura depois foi seca durante a noite usando Na₂SO₄ ou MgSO₄. A nitrona bruta depois foi concentrada usando um evaporador rotativo. A nitrona é purificada usando coluna de cromatografia cintilante usando gel de sílica (66A°), e o produto eluído com mistura de hexano/acetato de etila ("EtOAc") (70:30) para fornecer 13,56 g de cristais sólidos de cor amarelada. O produto final foi recristalizado com pentano para fornecer 12,1 g de sólidos cristalinos brancos-amarelados. O ponto de fusão foi de 150 a 155° C.

15 Exemplo 2: Preparação de (DBONP) Sem Isolamento de Imina

A um frasco de fundo redondo de 4 bocas carregado com nitrogênio de 250 mL equipado com um agitador magnético revestido com Teflon, um termômetro, fluxo de gás nitrogênio, funil de adição, e um aparelho Dean-Stark equipado com um condensador e um receptor foram adicionados 9,8590 g (0,042 moles) de 3,5,-di-t-butil-4-hidroxibenzaldeído seguido por 100 mL de tolueno com agitação vigorosa. A solução não foi clara e o aldeído não foi solúvel em tolueno na temperatura ambiente. 5,8 g de t-octilamina foram adicionados na reação por intermédio de funil de adição. O frasco de reação foi lentamente aquecido até 60° C por manta de aquecimento, e a temperatura foi controlada por um THERM-O-WATCH® Controlador/Monitor. A solução tornou-se marrom avermelhado totalmente escuro. A reação foi monitorada durante 2 horas até 60° C por Cromatografia de Camada Fina (TLC). Depois a temperatura foi elevada à 110° C para remover a água por azeótropo com tolueno. O azeótropo de água e tolueno foi

coletado em um receptor ligado a um aparelho Dean-Stark. Depois que a quantidade calculada de água foi removida, a reação foi esfriada até temperatura ambiente. A conclusão da reação foi monitorada por análise de Espectroscopia de Infravermelho (IR) e pela quantidade de água coletada no receptor Dean-Stark. A análise de IR confirmou o desaparecimento de número de onda 1682 cm^{-1} (aldeído $\text{C}=\text{O}$) e aparecimento de número de onda 1621 cm^{-1} (imina $\text{C}=\text{N}$). O aparelho Dean-Stark, o condensador, e o receptor foram removidos. Um funil de adição com braço de equalização de pressão foi ligado ao frasco de reação. Uma solução de 10,18 g de MCPBA purificada em 100 mL de acetato de etila foi fabricada em um béquer e transferida ao funil de adição. O frasco de reação foi esfriado até 0°C usando banho de gelo. Uma vez que a temperatura atingiu 0°C , a solução de MCPBA do funil de alimentação foi alimentada ao frasco de reação lentamente durante um período de 45 a 60 minuto, enquanto mantendo a temperatura a 0°C . A mistura de reação tornou-se inicialmente leitosa de cor azulada e eventualmente mudou para leitosa verde. A mistura de reação foi mantida durante 2 horas a 0°C e depois lentamente deixada aquecer até a temperatura ambiente. A mistura de reação tornou-se verde clara na temperatura ambiente. A mistura de reação foi agitada durante um adicional de 2 a 8 h na temperatura ambiente. A mistura de reação foi transferida para um funil separatório de 1 litro. A mistura depois foi lavada duas vezes com 100 mL de solução de NaHCO_3 a 7 %, depois com 2 X 100 mL de água. Depois a mistura foi lavada duas vezes com 100 mL de solução de cloreto de sódio saturada seguido por lavagem com 2 X 100 mL de água. A mistura depois foi seca em Na_2SO_4 ou MgSO_4 . A nitrona bruta depois foi concentrada usando um evaporador rotativo. Análise da nitrona bruta por ^1H RMN não detectou nenhum subproduto de oxaziridina. A nitrona foi purificada usando coluna de cromatografia cintilante usando gel de sílica (66A $^{\circ}$), e o produto eluído com mistura de hexano/EtOAc (70:30) para fornecer 13,56 g de cristais sólidos de

cor amarelada. O produto final foi recristalizado com pentano para fornecer 12,1 g de sólidos cristalinos brancos-amarelados. O ponto de fusão foi de 150 a 155° C.

As propriedades anti-oxidância foram avaliadas por técnica ESR e comparadas com PBN (fenil t-butil nitrona). Os dados mostraram que a nitrona fabricada a partir de terc-octilamina e 3,5-di-t-butil-4-hidróxi benzaldeído (Ex. 2) e a nitrona fabricada a partir de terc-butilamina e 3,5-di-t-butil-4-hidróxi benzaldeído (Ex. 3) mostraram melhor eficiência comparado a PBN como mostrado na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1

Nitrona	Constante de taxa, k	Coefficiente de regressão	Concentração, c	Comparação com PEN
PBN	$4,47 * 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,8624	< 0,07 mM	1
Ex. 2	$9,79 * 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,944	0,005 a 0,05 mM	2,19
Ex. 3	$7,65 * 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,8667	0,005 a 0,05 mM	1,71

Os dados acima indicam claramente que a nitrona fabricada a partir de t-octilamina e 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzaldeído seguindo o caminho de síntese mencionado acima, é melhor comparada a PBN em termos de descontaminar o radical hidroxila.

Duas nitronas adicionais foram fabricadas usando o procedimento do Exemplo 2, com a amina PRIMENE 81-R (Ex. 4) ou amina PRIMENE JM-T (Ex. 5). Estas nitronas, junto com aquela do Ex. 2 e PBN, foram testadas em óleo de base quanto à anti-oxidância de acordo com o procedimento ASTM E 2009. Os resultados para a temperatura de início da oxidação (“OOT”) são apresentados abaixo na Tabela 2.

Tabela 2

Nitrona	% em óleo	OOT (°C)
nenhuma	0	195
PBN	0,5	197
Ex. 2	0,5	227
Ex. 4	0,5	220
Ex. 5	0,5	203
PBN	0,25	196,5
Ex. 2	0,25	223
Ex. 4	0,25	216,4

Ex. 5	0,25	204,5
-------	------	-------

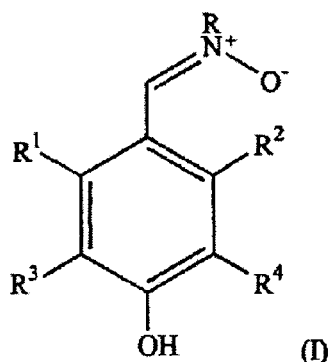
As nitronas do Ex 2, 4 e 5 junto com PBN e anti-oxidante (mistura de Mono-, Di-, e Tri-terc-butilfenol) foram testados em combustível biodiesel B-100 (combustível biodiesel a 100 %. ASTM D 6751) quanto à anti-oxidância de acordo com o procedimento de teste EN 14112 Europeu. Os resultados para o período de indução em horas (h) a 110° C são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3

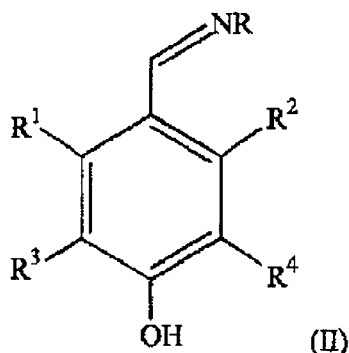
Nitrona	% em B-100	Período de Indução @ 110° C (h)
nenhuma	0	1,93
mistura de Mono-, Di-, e Tri-terc-butilfenol	0,01	9,57
Ex 2	0,01	> 17
Ex 4	0,01	12,15
Ex 5	0,01	8,53
PBN	0,01	0,9
mistura de Mono-, Di-, e Tri-terc-butilfenol	0,005	6,81
Ex 2	0,005	9,1
Ex 4	0,0042	7,96
Ex5	0,0042	6,8
PBN	0,005	2,02

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir uma nitrona da fórmula (I)



em que R é um grupo alquila ramificado tendo de quatro a trinta átomos de carbono; R¹, R², R³ e R⁴ independentemente são hidrogênio ou grupos alquila tendo de um a seis átomos de carbono; caracterizado pelo fato de que compreende tratar uma imina tendo a fórmula (II)



com peroxiácido para formar uma mistura de reação.

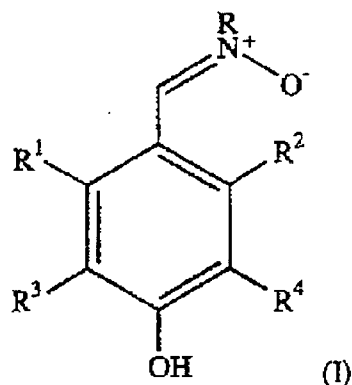
2. Método de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que R é terciário e tem de oito a vinte e dois átomos de carbono; R¹, R², R³ e R⁴ independentemente são hidrogênio ou grupos alquila tendo de um a quatro átomos de carbono; e o peroxiácido é ácido peroxibenzóico ou um ácido peroxibenzóico substituído.

3. Método de acordo com a reivindicação 2 caracterizado pelo fato de que R é terc-octila; R³ e R⁴ são terc-butila; e R¹ e R² são hidrogênio; e o peroxiácido é ácido meta-cloroperoxibenzóico.

4. Método de acordo com a reivindicação 3 caracterizado pelo fato de que a mistura de reação é não aquecida a uma temperatura mais alta

do que 30° C.

5. Método para estabilizar combustível ou óleo lubrificante, caracterizado pelo fato de que compreende adicionar 0,001 a 5 % em peso de uma nitrona tendo a fórmula (I)

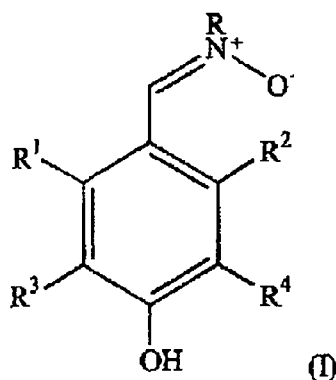


em que R é um grupo alquila ramificado tendo de quatro a trinta átomos de carbono; e R¹, R², R³ e R⁴ independentemente são hidrogênio ou grupos alquila tendo de um a seis átomos de carbono.

6. Método de acordo com a reivindicação 5 caracterizado pelo fato de que R é terciário e tem de oito a vinte e dois átomos de carbono.

7. Método de acordo com a reivindicação 6 caracterizado pelo fato de que R é terc-octila; e R¹, R², R³ e R⁴ independentemente são hidrogênio ou grupos alquila tendo de um a quatro átomos de carbono.

8. Composto, caracterizado pelo fato de que é da fórmula (I)



em que R é um grupo alquila terciário tendo de nove a trinta átomos de carbono; R¹, R², R³ e R⁴ independentemente são hidrogênio ou grupos alquila tendo de um a seis átomos de carbono.

9. Composto de acordo com a reivindicação 8 caracterizado

pelo fato de que R tem de nove a vinte e dois átomos de carbono; e R^1 , R^2 , R^3 e R^4 independentemente são hidrogênio ou grupos alquila tendo de um a quatro átomos de carbono.

10. Composto de acordo com a reivindicação 9 caracterizado
5 pelo fato de que R^3 e R^4 são terc-butila; e R^1 e R^2 são hidrogênio.