

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

(21) **PI0620902-5 A2**

(22) Data de Depósito: 22/12/2006
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



(51) *Int.Cl.:*

C10L 1/02
C10L 1/185
C10L 1/232
C10L 1/14

(54) **Título:** COMPOSIÇÕES ESTABILIZADAS DE COMBUSTÍVEL BIODIESEL

(30) **Prioridade Unionista:** 04/01/2006 US 60/756,090

(73) **Titular(es):** CIBA HOLDING INC.

(72) **Inventor(es):** DAVID OLENSKI, DAVID ROYSTON HUGHES, NATALIE R. LI, PATRICE CUSATIS

(74) **Procurador(es):** DANNEMANN,SIEMSEN, BIGLER & IPANEMA MOREIRA

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006070139 de 22/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/077165de 12/07/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÕES ESTABILIZADAS DE COMBUSTÍVEL BIODIESEL.A invenção descreve composições de combustível biodiesel estabilizadas, estas composições compreendendo um combustível biodiesel, por exemplo os ésteres metílicos dos ácidos graxos de óleo de colza ou de soja, e um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em 3- arilbenzofuranonas e estabilizantes de luz à base de amina bloqueada, e opcionalmente, um ou mais antioxidantes fenólicos bloqueados.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES ESTABILIZADAS DE COMBUSTÍVEL BIODIESEL**".

Constitui o objetivo da invenção composições de combustível biodiesel (ou biocombustível), estabilizadas contra os efeitos prejudiciais do calor, luz e oxigênio por uma quantidade eficaz de um estabilizante selecionado do grupo que consiste em estabilizantes à base de 3-arilbenzofuranona e estabilizantes de luz à base amina estericamente bloqueada, ou uma quantidade eficaz de um estabilizante selecionado do grupo que consiste em estabilizantes à base de 3-arilbenzofurano e em estabilizantes de luz à base de amina estericamente bloqueada em combinação com um estabilizante selecionado do grupo que consiste em antioxidantes fenólicos bloqueados.

O documento WO 2004055141 ensina a estabilização de gorduras, óleos e gêneros alimentícios. Os estabilizantes são selecionados do grupo que consiste em 3-arilbenzofuranonas, N,N-dialquilhidroxilaminas de cadeia longa, hidroxilaminas substituídas, nitronas e óxidos de amina.

A Patente US Nº 6.548.580 ensina homopolímeros e copolímeros de etileno estabilizados por aminas estericamente bloqueadas ou por derivados do tipo N-hidróxi ou N-oxilapara produzir artigos para o armazenamento e o transporte de combustível biodiesel.

O documento JP2004059720 descreve resina de polioximetileno contendo um estabilizante de luz à base de amina bloqueada que é usada em uma peça em contato direto com o combustível biodiesel.

O documento EP 1 170296 ensina um processo para a preparação de 3-aril-benzofuranonas. O documento também apresenta aditivos de combustível.

Os documentos EP 1 486 555, EP1 484 387 e EP1 484 388 descrevem uma composição de combustível pouco corrosiva para uso em um queimador de chama azul ou em um queimador de chama amarela otimizada de uma caldeira.

O combustível biodiesel tem uma importância cada vez maior como fonte de combustível renovável. Ele pode ser empregado por exemplo como combustível propriamente dito, ou pode ser usado em combinação

com combustível diesel.

A invenção descreve composições de combustível biodiesel estabilizadas contra os efeitos prejudiciais do calor, luz e oxigênio, estas composições compreendendo um combustível biodiesel e uma quantidade estabilizante eficaz de um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em estabilizantes à base de 3-arilbenzofuranona e estabilizantes de luz à base de amina bloqueada e opcionalmente, um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em antioxidantes fenólicos bloqueados.

Também está descrito um processo para a estabilização de um combustível biodiesel contra os efeitos prejudiciais do calor, luz e oxigênio, tal processo compreendendo incorporar em um combustível biodiesel uma quantidade estabilizante eficaz de um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em estabilizantes à base de 3-arilbenzofuranona e estabilizantes de luz à base de amina bloqueada e, opcionalmente, um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em antioxidantes fenólicos bloqueados.

Combustíveis biodiesel são uma fonte renovável e vêm tendo uma importância cada vez maior.

Os combustíveis biodiesel compreendem ésteres alquílicos inferiores de ácidos graxos, preparados por exemplo por transesterificação de triglicerídeos com álcoois inferiores, por exemplo metanol ou etanol. Um combustível biodiesel típico é éster metílico de ácido graxo de óleo de colza ou de óleo de soja. Fontes para combustível biodiesel incluem fontes vegetais e animais. Óleo de cozinha reciclado pode ser uma fonte de combustível biodiesel.

Combustível biodiesel e sua preparação estão descritos, por exemplo, nas Patentes US N^{os} 5.578.090. 5.713.965. 5.891.203. 6.015.440. 6.174.501 e 6.398.707.

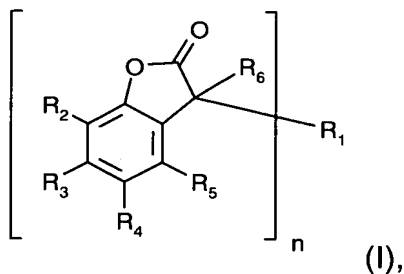
O combustível biodiesel da invenção por exemplo compreende ésteres alquílicos inferiores de uma mistura de ácidos graxos de cadeia reta saturados e insaturados com 12 a 22 átomos de carbono, derivados de sementes vegetais ou oleaginosas. O termo "éster alquílico inferior" significa C₁

- C₅ ésteres, em particular ésteres metílicos e etílicos. A mistura de ésteres metílicos de C₁₆ - C₂₂ ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados é aquilo que se conhece como "biodiesel" ou "éster metílico de colza".

5 O combustível biodiesel de acordo com a invenção é 100% éster alquílico inferior de ácido graxo, ou é uma combinação de um éster alquílico inferior de ácido graxo com combustível diesel. O combustível biodiesel contém por exemplo entre cerca de 5 e cerca de 95% em peso de éster de ácido graxo e entre cerca de 95 e cerca de 5% em peso de combustível diesel. Por exemplo, o combustível biodiesel contém entre cerca de 10 e cerca de 90% em peso de éster de ácido graxo e entre cerca de 90 e cerca de 10% em peso de combustível diesel. Por exemplo, o combustível biodiesel contém entre cerca de 25 e cerca de 75% em peso de éster de ácido graxo e entre cerca de 75 e cerca de 25% em peso de combustível diesel.

15 Os antioxidantes 3-arilbenzofuranonas da invenção são por exemplo aqueles descritos nas Patentes US N^{os} 4.325.863, US 4.388.244, US 5.175.312, US 5.252.643, US 5.216.052, US 5.369.159, US 5.488.117, US 5.356.966, US 5.367.008, US 5.428.162, US 5.428.177, e US 5.516.920.

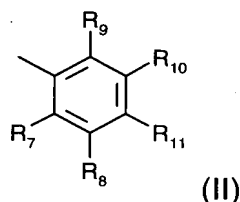
20 3-arilbenzofuranonas particularmente adequadas na invenção são compostos da fórmula I



onde, se n for 1,

R₁ é naftila, fenantrila, antrila, 5,6,7,8-tetrahidro-2-naftila, 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftila, tienila, benzo[b]tienila, nafto[2,3-b]tienila, tiantrenila, dibenzofurila, cromenila, xantenila, fenoxatiinila, pirrolila, imidazolila, pirazolila, pirazinila, pirimidinila, piridazinila, indolizinila, isoindolila, indolila, indazolila, purinila, quinolizinila, isoquinolila, quinolila, ftalazinila, naftiridinila, quinoxalinila, quinazolinila, cinolinila, pteridinila, carbazolila, β-carbolinila, fenantridinila, acri-

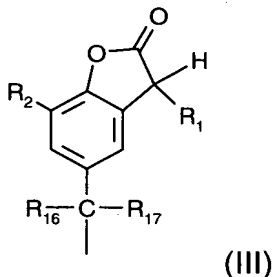
- 5 dinila, perimidinila, fenantrolinila, fenazinila, isotiazolila, fenotiazinila, isoxazolila, furazanila, bifenila, terfenila, fluorenila ou fenoxazinila, ou qualquer um destes grupos carbocíclicos ou heterocíclicos substituídos com C₁-C₄alquil-, C₁-C₄alcóxi-, C₁-C₄alquiltio-, hidroxil-, halo-, amino-, C₁-C₄alquilamino-, fenilamino- ou di(C₁-C₄alquil)amino; ou R₁ é um radical da fórmula II



e

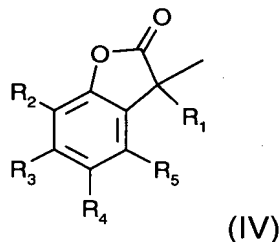
se n for 2,

- R₁ é não-substituída ou fenileno ou naftileno C₁-C₄alquil- ou hidroxil-substituído; ou é -R₁₂-X-R₁₃-,
- 10 R₂, R₃, R₄ e R₅ independentemente um do outro são hidrogênio, cloro, hidroxila, C₁-C₂₅alquila, C₇-C₉fenilalquila, fenilano-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída; C₅-C₈cicloalquilano-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída; C₁-C₁₈alcóxi, C₁-C₁₈alquiltio, C₁-C₄alquilamino, di(C₁-C₄alquil)-amino, C₁-C₂₅alcanoilóxi, C₁-C₂₅alcanoilamino, C₃-C₂₅alquenoilóxi, C₃-C₂₅alcanoilóxi
- 15 que é interrompido por oxigênio, enxofre ou $\text{N}-\text{R}_{14}$; C₆-C₉cicloalquilcarbonilóxi, benzoilóxi ou benzoilóxi C₁-C₁₂alquila-substituída; ou, alternativamente, se os radicais R₂ e R₃ ou os radicais R₃ e R₄ ou os radicais R₄ e R₅, junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel benzo, R₄ é adicionalmente -(CH₂)_p-COR₁₅ ou -(CH₂)_qOH
- 20 ou, se R₃, R₅ e R₆ são hidrogênio, R₄ é adicionalmente um radical da fórmula III



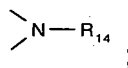
onde R₁ é definido como indicado acima para n = 1,

R_6 é hidrogênio ou um radical da fórmula IV

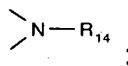


onde R_4 é diferente de um radical da fórmula III e R_1 é definido como indicado acima para $n = 1$,

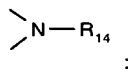
- 5 R_7, R_8, R_9, R_{10} e R_{11} independentemente um do outro são hidrogênio, halogênio, hidroxila, C_1 - C_{25} alquila, C_2 - C_{25} alquilainterrompido por oxigênio, enxofre ou



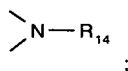
C_1 - C_{25} alcóxi, C_2 - C_{25} alcóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou



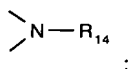
- 10 C_1 - C_{25} alquiltio, C_3 - C_{25} alquenila, C_3 - C_{25} alquenilóxi, C_3 - C_{25} alquinila, C_3 - C_{25} alquinilóxi, C_7 - C_9 fenilalquila, C_7 - C_9 fenilalcóxi, fenilânão-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; fenóxi não-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_5 - C_8 cicloalquilânão-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_5 - C_8 cicloalcóxi não-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_1 - C_4 alquilamino, di(C_1 - C_4 alquil)amino, C_1 - C_{25} alcanoila, C_3 - C_{25} alcanoilainterrompido por oxigênio, enxofre ou



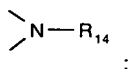
- 15 C_1 - C_{25} alcanoilóxi, C_3 - C_{25} alcanoilóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou



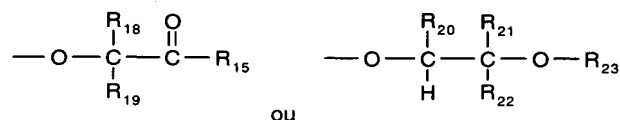
C_1 - C_{25} alcanoilamino, C_3 - C_{25} alquenoila, C_3 - C_{25} alquenoila interrompida por oxigênio, enxofre ou



C_3 - C_{25} alquenoilóxi, C_3 - C_{25} alquenoilóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou



C₆-C₉cicloalquilcarbonila, C₆-C₉cicloalquilcarbonilóxi, benzoilaou benzoilaC₁-C₁₂alquila-substituída; benzoilóxi ou benzoilóxi C₁-C₁₂alquila-substituída;

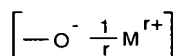


- ou alternativamente, na fórmula II, os radicais R₇ e R₈ ou os radicais R₈ e R₁₁, junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel benzeno,

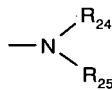
R₁₂ e R₁₃ independentemente um do outro são fenileno ou naftileno não-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída,

R₁₄ é hidrogênio ou C₁-C₈alquila,

R₁₅ é hidroxila,



- 10 C₁-C₁₈alcóxi ou

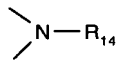


R₁₆ e R₁₇ independentemente um do outro são hidrogênio, CF₃, C₁-C₁₂alquilaou fenila, ou R₁₆ e R₁₇, junto com o átomo de C ao qual estão ligados, formam um anel C₅-C₈cicloalquilideno que é não-substituída ou substituído com 1-3 C₁-C₄alquil;

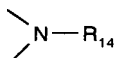
- 15 R₁₈ e R₁₉ independentemente um do outro são hidrogênio, C₁-C₄alquilaou fenila,

R₂₀ é hidrogênio ou C₁-C₄alquila,

R₂₁ é hidrogênio, fenilano-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída; C₁-C₂₅alquila, C₂-C₂₅alquilainterrompido por oxigênio, enxofre ou



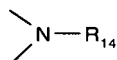
- 20 C₇-C₉fenilalquilaque é não-substituída ou substituído no radical fenilacom 1-3 C₁-C₄alquil; C₇-C₂₅fenilalquilaque é não-substituída ou substituído no radical fenilacom 1-3 C₁-C₄alquiae interrompido por oxigênio, enxofre ou



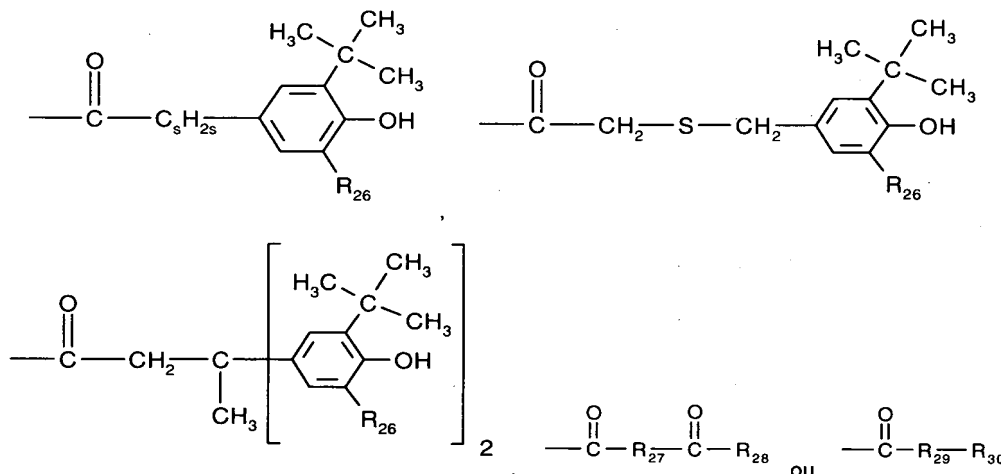
ou, alternativamente, os radicais R_{20} e R_{21} , junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel C_5-C_{12} cicloalquileno que é não-substituída ou substituído com 1-3 C_1-C_4 alquil;

R_{22} é hidrogênio ou C_1-C_4 alquila,

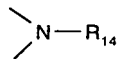
- 5 R_{23} é hidrogênio, C_1-C_{25} alcanoila, C_3-C_{25} alquenoila, C_3-C_{25} alcanoilainterrompido por oxigênio, enxofre ou



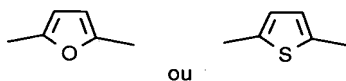
C_2-C_{25} alcanoilasubstituído com um grupo di(C_1-C_6 alquil)fosfonato; C_6-C_9 cicloalquilcarbonila, tienoila, furoila, benzoilaou benzoila C_1-C_{12} alquilasubstituída;



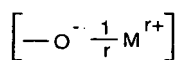
- 10 R_{24} e R_{25} independentemente um do outro são hidrogênio ou C_1-C_{18} alquila, R_{26} é hidrogênio ou C_1-C_8 alquila, R_{27} é uma ligação direta, C_1-C_{18} alquileno, C_2-C_{18} alquileno interrompido por oxigênio, enxofre ou



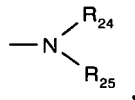
- 15 C_2-C_{18} alquenileno, C_2-C_{20} alquilideno, C_7-C_{20} fenilalquilideno, C_5-C_8 cicloalquileno, C_7-C_8 bicicloalquileno, fenileno não-substituída ou C_1-C_4 alquilasubstituída, ou



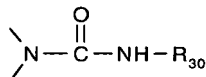
R_{28} é hidroxila,



C₁-C₁₈alcóxi ou



R₂₉ é oxigênio, -NH- ou



R₃₀ é C₁-C₁₈alquilaou fenila,

R₃₁ é hidrogênio ou C₁-C₁₈alquila,

5 M é um cátion metálico de valência r,

X é uma ligação direta, oxigênio, enxofre ou -NR₃₁-,

n é 1 ou 2,

p é 0, 1 ou 2,

q é 1, 2, 3, 4, 5 ou 6,

10 r é 1, 2 ou 3, e

s é 0, 1 ou 2.

Naftila, fenantrila, antrila, 5,6,7,8-tetrahidro-2-naftila, 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftila, tienila, benzo[b]tienila, nafto[2,3-b]tienila, tiantrenila, dibenzofurila, cromenila, xantenila, fenoxatiinila, pirrolila, imidazolila, pirazolila, pirazinila, 15 pirimidinila, piridazinila, indolizinila, isoindolila, indolila, indazolila, purinila, quinolizinila, isoquinolila, quinolila, ftalazinila, naftiridinila, quinoxalinila, quinazolinila, cinolinila, pteridinila, carbazolila, β-carbolinila, fenantridinila, acridinila, perimidinila, fenantrolinila, fenazinila, isotiazolila, fenotiazinila, isoxazolila, furazanila, bifenila, terfenila, fluorenilaou fenoxazinilaou qualquer um 20 destes grupos carbocíclicos ou heterocíclicos substituídos com C₁-C₄alquil-, C₁-C₄alcóxi-, C₁-C₄alquiltio-, hidroxil-, halo-, amino-, C₁-C₄alquilamino-, fenilamino- ou di(C₁-C₄alquil)amino é, por exemplo, 1-naftila, 2-naftila, 1-fenilamino-4-naftila, 1-metilnaftila, 2-metilnaftila, 1-metoxi-2-naftila, 2-metoxi-1-naftila, 1-dimetilamino-2-naftila, 1,2-dimetil-4-naftila, 1,2-dimetil-6-naftila, 1,2-dimetil-7-naftila, 1,3-dimetil-6-naftila, 1,4-dimetil-6-naftila, 25 1,5-dimetil-2-naftila, 1,6-dimetil-2-naftila, 1-hidróxi-2-naftila, 2-hidróxi-1-

naftila, 1,4-dihidroxi-2-naftila, 7-fenantrila, 1-antrila, 2-antrila, 9-antrila, 3-benzo[b]tienila, 5-benzo[b]tienila, 2-benzo[b]tienila, 4-dibenzofurila, 4,7-dibenzofurila, 4-metil-7-dibenzofurila, 2-xantenila, 8-metil-2-xantenila, 3-xantenila, 2-fenoxatiinila, 2,7-fenoxatiinila, 2-pirrolila, 3-pirrolila, 5-metil-3-pirrolila, 2-imidazolila, 4-imidazolila, 5-imidazolila, 2-metil-4-imidazolila, 2-etil-4-imidazolila, 2-etil-5-imidazolila, 3-pirazolila, 1-metil-3-pirazolila, 1-propil-4-pirazolila, 2-pirazinila, 5,6-dimetil-2-pirazinila, 2-indolizinila, 2-metil-3-isoindolila, 2-metil-1-isoindolila, 1-metil-2-indolila, 1-metil-3-indolila, 1,5-dimetil-2-indolila, 1-metil-3-indazolila, 2,7-dimetil-8-purinila, 2-metoxi-7-metil-8-purinila, 2-quinolizinila, 3-isoquinolila, 6-isoquinolila, 7-isoquinolila, isoquinolila, 3-metoxi-6-isoquinolila, 2-quinolila, 6-quinolila, 7-quinolila, 2-metoxi-3-quinolila, 2-metoxi-6-quinolila, 6-ftalazinila, 7-ftalazinila, 1-metoxi-6-ftalazinila, 1,4-dimetoxi-6-ftalazinila, 1,8-naftiridin-2-ila, 2-quinoxalinila, 6-quinoxalinila, 2,3-dimetil-6-quinoxalinila, 2,3-dimetoxi-6-quinoxalinila, 2-quinazolinila, 7-quinazolinila, 2-dimetilamino-6-quinazolinila, 3-cinolinila, 6-cinolinila, 7-cinolinila, 3-metoxi-7-cinolinila, 2-pteridinila, 6-pteridinila, 7-pteridinila, 6,7-dimetoxi-2-pteridinila, 2-carbazolila, 3-carbazolila, 9-metil-2-carbazolila, 9-metil-3-carbazolila, β -carbolin-3-ila, 1-metil- β -carbolin-3-ila, 1-metil- β -carbolin-6-ila, 3-fenantridinila, 2-acridinila, 3-acridinila, 2-perimidinila, 1-metil-5-perimidinila, 5-fenantrolinila, 6-fenantrolinila, 1-fenazinila, 2-fenazinila, 3-isotiazolila, 4-isotiazolila, 5-isotiazolila, 2-fenotiazinila, 3-fenotiazinila, 10-metil-3-fenotiazinila, 3-isoxazolila, 4-isoxazolila, 5-isoxazolila, 4-metil-3-furazanila, 2-fenoxazinilaou 10-metil-2-fenoxazinil.

Preferência particular é dada a naftila, fenantrila, antrila, 5,6,7,8-tetrahidro-2-naftila, 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftila, tienila, benzo[b]tienila, nafto[2,3-b]tienila, tiantrenila, dibenzofurila, cromenila, xantenila, fenoxatiinila, pirrolila, isoindolila, indolila, fenotiazinila, bifenila, terfenila, fluorenilaou fenoxazinila, por exemplo, 1-naftila, 2-naftila, 1-fenilamino-4-naftila, 1-metilnaftila, 2-metilnaftila, 1-metoxi-2-naftila, 2-metoxi-1-naftila, 1-dimetilamino-2-naftila, 1,2-dimetil-4-naftila, 1,2-dimetil-6-naftila, 1,2-dimetil-7-naftila, 1,3-dimetil-6-naftila, 1,4-dimetil-6-naftila, 1,5-dimetil-2-naftila, 1,6-dimetil-2-naftila, 1-hidróxi-2-naftila, 2-hidróxi-1-naftila, 1,4-dihidroxi-2-naftila, 7-fenantrila, 1-

antrila, 2-antrila, 9-antrila, 3-benzo[b]tienila, 5-benzo[b]tienila, 2-benzo[b]tienila, 4-dibenzofurila, 4,7-dibenzofurila, 4-metil-7-dibenzofurila, 2-xantenila, 8-metil-2-xantenila, 3-xantenila, 2-pirrolila, 3-pirrolila, 2-fenotiazinila, 3-fenotiazinila, 10-metil-3-fenotiazinilano-substituídas ou C₁-C₄alquil-, C₁-C₄alcóxi-, C₁-C₄alquiltio-, hidroxil-, fenilamino- ou di(C₁-C₄alquil)amino-substituídos.

Halogênio (halo) é, por exemplo, cloro, bromo ou iodo. Preferência é dada ao cloro.

Alcanoilacom até 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, formila, acetila, propionila, butanoila, pentanoila, hexanoila, heptanoila, octanoila, nonanoila, decanoila, undecanoila, dodecanoila, tridecanoila, tetradecanoila, pentadecanoila, hexadecanoila, heptadecanoila, octadecanoila, eicosanoila ou docosanoil. Preferência é dada a alcanoilacom 2 a 18, especialmente 2 a 12, por exemplo 2 a 6 átomos de carbono. Particular preferência é dada a acetil.

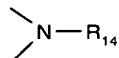
C₂-C₂₅alcanoilasubstituído com um grupo di(C₁-C₆alquil)fosfonato é, por exemplo, (CH₃CH₂O)₂POCH₂CO-, (CH₃O)₂POCH₂CO-, (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₂POCH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂POCH₂CH₂CO-, (CH₃O)₂POCH₂CH₂CO-, (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₂POCH₂CH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₄CO-, (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₈CO- ou (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₁₇CO-.

Alcanoilóxi com até 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, formilóxi, acetóxi, propionilóxi, butanoilóxi, pentanoilóxi, hexanoilóxi, heptanoilóxi, octanoilóxi, nonanoilóxi, decanoilóxi, undecanoilóxi, dodecanoilóxi, tridecanoilóxi, tetradecanoilóxi, pentadecanoilóxi, hexadecanoilóxi, heptadecanoilóxi, octadecanoilóxi, eicosanoilóxi ou docosanoilóxi. Preferência é dada a alcanoilóxi com 2 a 18, especialmente 2 a 12, por exemplo 2 a 6 átomos de carbono. Particular preferência é dada a acetóxi.

Alquenoilacom 3 a 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, propenoila, 2-butenila, 3-butenila, isobutenila, n-2,4-pentadienoila, 3-metil-2-butenila, n-2-octenoila, n-2-

dodecenoila, iso-dodecenoila, oleoila, n-2-octadecenoila ou n-4-octadecenoil. Preferência é dada a alquenoilacom 3 a 18, especialmente 3 a 12, por exemplo 3 a 6, em particular 3 a 4 átomos de carbono.

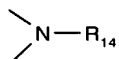
C₃-C₂₅alquenoila interrompida por oxigênio, enxofre ou



5 é, por exemplo, CH₃OCH₂CH₂CH=CHCO- ou CH₃OCH₂CH₂OCH=CHCO-.

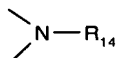
Alquenoilóxi com 3 a 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, propenoilóxi, 2-butenoilóxi, 3-butenoilóxi, isobutenoilóxi, n-2,4-pentadienoilóxi, 3-metil-2-butenoilóxi, n-2-octenoilóxi, n-2-dodecenoilóxi, iso-dodecenoilóxi, oleoilóxi, n-2-octadecenoilóxi ou n-4-octadecenoilóxi. Preferência é dada a alquenoilóxi com 3 a 18, especialmente 3 a 12, por exemplo 3 a 6, em particular 3 a 4 átomos de carbono.

C₃-C₂₅alquenoilóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou



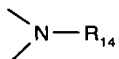
é, por exemplo, CH₃OCH₂CH₂CH=CHCOO- ou CH₃OCH₂CH₂OCH=CHCOO-.

15 C₃-C₂₅alcanoilainterrompido por oxigênio, enxofre ou



é, por exemplo, CH₃-O-CH₂CO-, CH₃-S-CH₂CO-, CH₃-NH-CH₂CO-, CH₃-N(CH₃)-CH₂CO-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CO- ou CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CO-.

C₃-C₂₅alcanoilóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou



20 é, por exemplo, CH₃-O-CH₂COO-, CH₃-S-CH₂COO-, CH₃-NH-CH₂COO-, CH₃-N(CH₃)-CH₂COO-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂COO- ou CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂COO-.

C₆-C₉cicloalquilcarbonilaé, por exemplo, ciclopentilcarbonila, ciclohexilcarbonila, cicloheptilcarbonilaou ciclooctilcarbonil. Ciclohexilcarbonilaé preferido.

25

C_6 - C_9 cicloalquilcarbonilóxi é, por exemplo, ciclopentilcarbonilóxi, ciclohexilcarbonilóxi, cicloheptilcarbonilóxi ou ciclooctilcarbonilóxi. Ciclohexilcarbonilóxi é preferido.

Benzoila C_1 - C_{12} alquila-substituída, que de preferência contém 1 a 3, especialmente 1 ou 2 grupos alquila, é, por exemplo, o-, m- ou p-metilbenzoila, 2,3-dimetilbenzoila, 2,4-dimetilbenzoila, 2,5-dimetilbenzoila, 2,6-dimetilbenzoila, 3,4-dimetilbenzoila, 3,5-dimetilbenzoila, 2-metil-6-etilbenzoila, 4-terc-butilbenzoila, 2-etilbenzoila, 2,4,6-trimetilbenzoila, 2,6-dimetil-4-terc-butilbenzoila ou 3,5-di-terc-butilbenzoil. Substituintes preferidos são C_1 - C_8 alquila, especialmente C_1 - C_4 alquil.

Benzoilóxi C_1 - C_{12} alquila-substituída, que de preferência contém 1 a 3, especialmente 1 ou 2 grupos alquila, é, por exemplo, o-, m- ou p-metilbenzoilóxi, 2,3-dimetilbenzoilóxi, 2,4-dimetilbenzoilóxi, 2,5-dimetilbenzoilóxi, 2,6-dimetilbenzoilóxi, 3,4-dimetilbenzoilóxi, 3,5-dimetilbenzoilóxi, 2-metil-6-etilbenzoilóxi, 4-terc-butilbenzoilóxi, 2-etilbenzoilóxi, 2,4,6-trimetilbenzoilóxi, 2,6-dimetil-4-terc-butilbenzoilóxi ou 3,5-di-terc-butilbenzoilóxi. Substituintes preferidos são C_1 - C_8 alquila, especialmente C_1 - C_4 alquil.

Alquila com até 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, ter-butila, 2-etilbutila, n-pentila, isopentila, 1-metilpentila, 1,3-dimetilbutila, n-hexila, 1-metilhexila, n-heptila, isoheptila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-metilheptila, 3-metilheptila, n-octila, 2-etilhexila, 1,1,3-trimetilhexila, 1,1,3,3-tetrametilpentila, nonila, decila, undecila, 1-metilundecila, dodecila, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexila, tridecila, tetradecila, pentadecila, hexadecila, heptadecila, octadecila, eicosila ou docosil. Um dos significados preferidos de R_2 e R_4 é, por exemplo, C_1 - C_{18} alquil. Um significado particularmente preferido de R_4 é C_1 - C_4 alquil.

Alquenila com 3 a 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, propenila, 2-butenila, 3-butenila, isobutenila, n-2,4-pentadienila, 3-metil-2-butenila, n-2-octenila, n-2-dodecenila, isododecenila, oleila, n-2-octadecenila ou n-4-octadecenil. Preferência é dada a

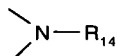
alquenilacom 3 a 18, especialmente 3 a 12, por exemplo 3 a 6, em particular 3 a 4 átomos de carbono.

Alquenilóxi com 3 a 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, propenilóxi, 2-butenilóxi, 3-butenilóxi, isobutenilóxi, n-2,4-pentadienilóxi, 3-metil-2-butenilóxi, n-2-octenilóxi, n-2-dodecenilóxi, iso-dodecenilóxi, oleilóxi, n-2-octadecenilóxi ou n-4-octadecenilóxi. Preferência é dada a alquenilóxi com 3 a 18, especialmente 3 a 12, por exemplo 3 a 6, em particular 3 a 4 átomos de carbono.

Alquinilacom 3 a 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, propinila ($\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$), 2-butinila, 3-butinila, n-2-octinila, ou n-2-dodecinil. Preferência é dada a alquinilacom 3 a 18, especialmente 3 a 12, por exemplo 3 a 6, em particular 3 a 4 átomos de carbono.

Alquinilóxi com 3 a 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, propinilóxi ($\text{—OCH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$), 2-butinilóxi, 3-butinilóxi, n-2-octinilóxi, ou n-2-dodecinilóxi. Preferência é dada a alquinilóxi com 3 a 18, especialmente 3 a 12, por exemplo 3 a 6, em particular 3 a 4 átomos de carbono.

$\text{C}_2\text{—C}_{25}$ alquilainterrompido por oxigênio, enxofre ou

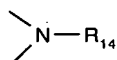


é, por exemplo, $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{—N(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{—(O—CH}_2\text{CH}_2\text{—)}_2\text{O—CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{—(O—CH}_2\text{CH}_2\text{—)}_3\text{O—CH}_2\text{—}$ ou $\text{CH}_3\text{—(O—CH}_2\text{CH}_2\text{—)}_4\text{O—CH}_2\text{—}$.

$\text{C}_7\text{—C}_9$ fenilalquilaé, por exemplo, benzila, α -metilbenzila, α,α -dimetilbenzilaou 2-feniletil. Benzilae α,α -dimetilbenzilasão preferidos.

$\text{C}_7\text{—C}_9$ fenilalquilaque é não-substituída ou substituído no radical fenilacom 1-3 $\text{C}_1\text{—C}_4$ alquilaé, por exemplo, benzila, α -metilbenzila, α,α -dimetilbenzila, 2-feniletila, 2-metilbenzila, 3-metilbenzila, 4-metilbenzila, 2,4-dimetilbenzila, 2,6-dimetilbenzilaou 4-terc-butilbenzil. Benzilaé preferido.

$\text{C}_7\text{—C}_{25}$ fenilalquilaque é não-substituída ou substituído no radical fenilacom 1-3 $\text{C}_1\text{—C}_4$ alquilaé é interrompido por oxigênio, enxofre ou



é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, fenoximetila, 2-metilfenoximetila, 3-metilfenoximetila, 4-metilfenoximetila, 2,4-dimetilfenoximetila, 2,3-dimetilfenoximetila, feniltiometila, N-metil-N-fenilmetila, N-etil-N-fenilmetila, 4-terc-butilfenoximetila, 4-terc-butilfenoxietoximetila, 2,4-di-terc-butilfenoximetila, 2,4-di-terc-butilfenoxietoximetila, fenoxietoxietoxietoximetila, benziloximetila, benziloxietoximetila, N-benzil-N-etilmetila ou N-benzil-N-isopropilmetil.

C₇-C₉fenilalcóxi é, por exemplo, benzilóxi, α-metilbenzilóxi, α,α-dimetilbenzilóxi ou 2-feniletóxi. Benzilóxi é preferido.

10 FenilaC₁-C₄alquila-substituída, que de preferência contém 1 a 3, especialmente 1 ou 2 grupos alquila, é, por exemplo, o-, m- ou p-metilfenila, 2,3-dimetilfenila, 2,4-dimetilfenila, 2,5-dimetilfenila, 2,6-dimetilfenila, 3,4-dimetilfenila, 3,5-dimetilfenila, 2-metil-6-etilfenila, 4-terc-butilfenila, 2-etilfenila ou 2,6-dietilfenil.

15 Fenóxi C₁-C₄alquila-substituída, que de preferência contém 1 a 3, especialmente 1 ou 2 grupos alquila, é, por exemplo, o-, m- ou p-metilfenóxi, 2,3-dimetilfenóxi, 2,4-dimetilfenóxi, 2,5-dimetilfenóxi, 2,6-dimetilfenóxi, 3,4-dimetilfenóxi, 3,5-dimetilfenóxi, 2-metil-6-etilfenóxi, 4-terc-butilfenóxi, 2-etilfenóxi ou 2,6-dietilfenóxi.

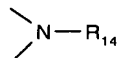
20 C₅-C₈cicloalquilanão-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída é, por exemplo, ciclopentyl, metilciclopentyl, dimetilciclopentyl, ciclohexyl, metilciclohexila, dimetilciclohexila, trimetilciclohexila, ter-butilciclohexila, cicloheptila ou ciclooctil. Preferência é dada a ciclohexila e ter-butilciclohexil.

25 C₅-C₈cicloalcóxi não-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída é, por exemplo, ciclopentóxi, metilciclopentóxi, dimetilciclopentóxi, ciclohexóxi, metilciclohexóxi, dimetilciclohexóxi, trimetilciclohexóxi, ter-butilciclohexóxi, cicloheptóxi ou ciclooctóxi. Preferência é dada a ciclohexóxi e ter-butilciclohexóxi.

30 Alcóxi com até 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, methóxi, ethóxi, propóxi, isopropóxi, n-butóxi,

isobutóxi, pentóxi, isopentóxi, hexóxi, heptóxi, octóxi, decilóxi, tetradecilóxi, hexadecilóxi ou octadecilóxi. Preferência é dada a alcóxi com 1 a 12, especialmente 1 a 8, por exemplo 1 a 6 átomos de carbono.

C₂-C₂₅alcóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou



- 5 é, por exemplo, CH₃-O-CH₂CH₂O-, CH₃-S-CH₂CH₂O-, CH₃-NH-CH₂CH₂O-, CH₃-N(CH₃)-CH₂CH₂O-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂O-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂O-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂O- ou CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂O-.

- Alquiltio com até 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, pentiltio, isopentiltio, hexiltio, heptiltio, octiltio, deciltio, tetradeciltio, hexadeciltio ou octadeciltio. Preferência é dada a alquiltio com 1 a 12, especialmente 1 a 8, por exemplo 1 a 6 átomos de carbono.

- Alquilamino com até 4 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, n-butilamino, isobutilamino ou ter-butilamino.

- Di(C₁-C₄alquil)amino também significa que os dois radicais independentemente um do outro são ramificados ou não ramificados, por exemplo, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, metil-n-propilamino, metiliso-propilamino, metil-n-butilamino, metilisobutilamino, etilisopropilamino, etil-n-butilamino, etilisobutilamino, etil-terc-butilamino, dietilamino, diisopropilamino, isopropil-n-butilamino, isopropilisobutilamino, di-n-butil-amino ou diisobutilamino.

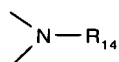
- Alcanoilamino com até 25 átomos de carbono é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, formilamino, acetilamino, propionilamino, butanoilamino, pentanoilamino, hexanoilamino, heptanoilamino, octanoilamino, nonanoilamino, decanoilamino, undecanoilamino, dodecanoilamino, tridecanoilamino, tetradecanoilamino, pentadecanoilamino, hexadecanoilamino, heptadecanoilamino, octadecanoilamino, eicosanoilamino ou docosanoilamino. Preferência é dada a alcanoilamino com 2 a 18, especialmente

2 a 12, por exemplo 2 a 6 átomos de carbono.

C_1-C_{18} alquileno é um radical ramificado ou não ramificado, por exemplo, metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, 5 no ou octadecametileno. Preferência é dada a C_1-C_{12} alquileno, especialmente C_1-C_8 alquileno.

Um anel C_5-C_{12} cicloalquileno C_1-C_4 alquila-substituída, que de preferência contém 1 a 3, especialmente 1 ou 2 radicais alquila ramificado ou não ramificado é, por exemplo, ciclopentileno, metilciclopentileno, dimetil- 10 ciclopentileno, ciclohexileno, metilciclohexileno, dimetilciclohexileno, trimetilciclohexileno, ter-butilciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno ou ciclodecilenos. Preferência é dada a ciclohexileno e ter-butilciclohexileno.

C_2-C_{18} alquileno interrompido por oxigênio, enxofre ou



é, por exemplo, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2-NH-CH_2-$, $-CH_2-N(CH_3)-$ 15 CH_2- , $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$ ou $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$.

C_2-C_{18} alquenileno é, por exemplo, vinileno, metilvinileno, octeniletileno ou dodeceniletileno. Preferência é dada a C_2-C_8 alquenileno.

Alquilideno com 2 a 20 átomos de carbono é, por exemplo, etili- 20 deno, propilideno, butilideno, pentilideno, 4-metilpentilideno, heptilideno, nonilideno, tridecilideno, nonadecilideno, 1-metiletilideno, 1-etilpropilideno ou 1-etilpentilideno. Preferência é dada a C_2-C_8 -alquilideno.

Fenilalquilideno com 7 a 20 átomos de carbono é, por exemplo, benzilideno, 2-feniletilideno ou 1-fenil-2-hexilideno. Preferência é dada a C_7- 25 C_9 -fenilalquilideno.

C_5-C_8 cicloalquileno é um grupo hidrocarboneto saturado com duas valências livres e pelo menos uma unidade de anel e é, por exemplo, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno ou ciclooctileno. Preferência é dada a ciclohexileno.

30 C_7-C_8 bicicloalquileno é, por exemplo, bicicloheptileno ou biciclo-

octileno.

Fenileno ou naftileno não-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída é, por exemplo, 1,2-, 1,3-, 1,4-fenileno, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- ou 2,7-naftileno. 1,4-Fenileno é preferido.

- 5 Um anel C₅-C₈cicloalquilideno C₁-C₄alquila-substituída, que de preferência contém 1 a 3, especialmente 1 ou 2 radicais alquila de cadeia reta ou ramificada é, por exemplo, ciclopentilideno, metilciclopentilideno, dimetilciclopentilideno, ciclohexilideno, metilciclohexilideno, dimetilciclohexilideno, trimetilciclohexilideno, ter-butilciclohexilideno, cicloheptilideno ou ciclo-
- 10 octilideno. Preferência é dada a ciclohexilideno e ter-butilciclohexilideno.

Um cátion metálico monovalente, divalente ou trivalente é de preferência um cátion de metal alcalino, de metal alcalino terroso ou de alumínio, por exemplo, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ ou Al⁺⁺⁺.

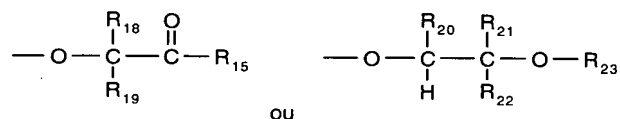
- Uma composição particularmente preferida da invenção contém
- 15 pelo menos uma 3-arilbenzofuranona de fórmula I, onde, se n = 1, R₁ é fenilaque é não-substituída ou substituído na posição para com C₁-C₁₈alquiltio ou di(C₁-C₄alquil)amino; alquilfenilamono- a penta-substituído contendo juntos um total de no máximo 18 átomos de carbono nos 1 a 5 substituintes alquila; naftila, bifenila, terfenila, fenantrila, antrila, fluorenila, carbazolila, tienila,
- 20 la, pirrolila, fenotiazinila ou 5,6,7,8-tetrahidronaftila, cada um deles sendo não-substituída ou substituído com C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alquiltio, hidróxi ou amino.

- Preferência é dada a compostos de fórmula I onde, se n for 2,
- R₁ é -R₁₂-X-R₁₃-,
- 25 R₁₂ e R₁₃ são fenileno,
- X é oxigênio ou -NR₃₁-, e
- R₃₁ é C₁-C₄alquil.

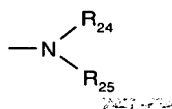
- Preferência também é dada a compostos de fórmula I onde, se n for 1,
- 30 R₁ é naftila, fenantrila, tienila, dibenzofurila, carbazolila, fluorenila não-substituídas ou C₁-C₄alquil-, C₁-C₄alcóxi-, C₁-C₄alquiltio-, hidroxil-, halo-, amino-, C₁-C₄alquilamino- ou di(C₁-C₄-alquila)amino-substituídos ou um radi-

cal da fórmula II, onde

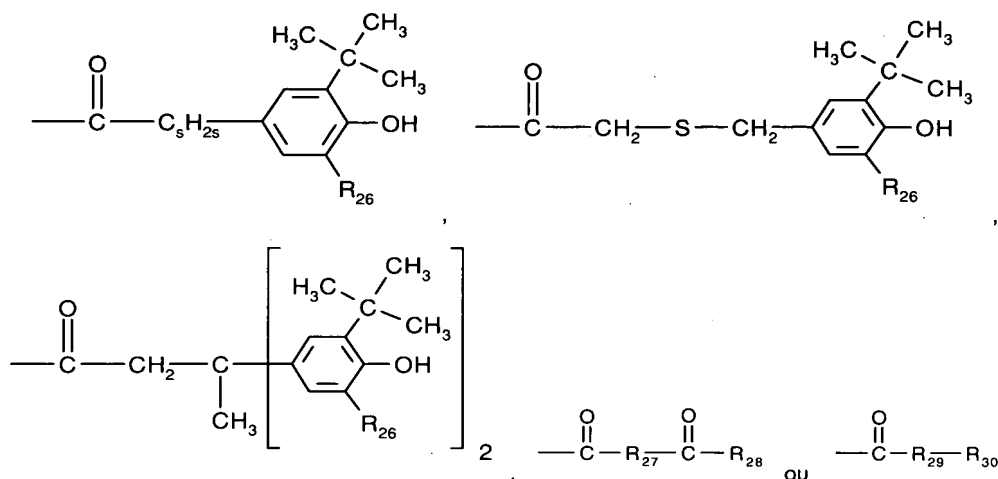
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} e R_{11} independentemente um do outro são hidrogênio, cloro, bromo, hidroxila, C_1 - C_{18} alquila, C_2 - C_{18} alquilainterrompido por oxigênio ou enxofre; C_1 - C_{18} alcóxi, C_2 - C_{18} alcóxi interrompido por oxigênio ou enxofre; C_1 - C_{18} alquiltio, C_3 - C_{12} alquenilóxi, C_3 - C_{12} alquinilóxi, C_7 - C_9 fenilalquila, C_7 - C_9 fenilalcóxi, fenilânão-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; fenóxi, ciclohexila, C_5 - C_8 cicloalcóxi, C_1 - C_4 alquilamino, di(C_1 - C_4 -alquila)amino, C_1 - C_{12} alcanoila, C_3 - C_{12} alcanoilainterrompido por oxigênio ou enxofre; C_1 - C_{12} alcanoilóxi, C_3 - C_{12} alcanoilóxi interrompido por oxigênio ou enxofre; C_1 - C_{12} alcanoilamino, C_3 - C_{12} alquenoila, C_3 - C_{12} alquenoilóxi, ciclohexilcarbonila, ciclohexilcarbonilóxi, benzoila ou benzoila- C_1 - C_4 alquila-substituída; benzoilóxi ou benzoilóxi C_1 - C_4 alquila-substituída;



- ou, alternativamente, na fórmula II os radicais R_7 e R_8 ou os radicais R_8 e R_{11} , junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel benzeno,
- R_{15} é hidroxila, C_1 - C_{12} alcóxi ou



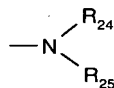
- R_{18} e R_{19} independentemente um do outro são hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila, R_{20} é hidrogênio, R_{21} é hidrogênio, fenila, C_1 - C_{18} alquila, C_2 - C_{18} alquilainterrompido por oxigênio ou enxofre; C_7 - C_9 fenilalquila, C_7 - C_{18} -fenilalquila que é não-substituída ou substituído no radical fenila com 1-3 C_1 - C_4 alquilas e é interrompido por oxigênio ou enxofre, ou, alternativamente, os radicais R_{20} e R_{21} , junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel ciclohexileno que é não-substituída ou substituído com 1-3 C_1 - C_4 alquila,
- R_{22} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila, R_{23} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alcanoila, C_3 - C_{18} alquenoila, C_3 - C_{12} alcanoilainterrompido por oxigênio ou enxofre; C_2 - C_{12} alcanoilasubstituído com um grupo di(C_1 - C_6 -alquila)fosfonato; C_6 - C_9 cicloalquilcarbonila, benzoila,



R_{24} e R_{25} independentemente um do outro são hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila,
 R_{26} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila,

R_{27} é C_1 - C_{12} alquileno, C_2 - C_8 alquenileno, C_2 - C_8 alquilideno, C_7 - C_{12} fenilalquilideno, C_5 - C_8 cicloalquileno ou fenileno,

5 R_{28} é hidroxila, C_1 - C_{12} alcóxi ou



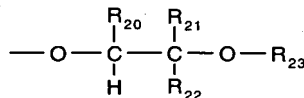
R_{29} é oxigênio ou -NH-,

R_{30} é C_1 - C_{18} alquila ou fenila, e

s é 1 ou 2.

Preferência é igualmente dada a compostos de fórmula I onde, se n for 1,

10 R_1 é fenantrila, tienila, dibenzofurila, carbazolilano-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; ou é fluorenil; ou R_1 é um radical da fórmula II, onde R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} e R_{11} independentemente um do outro são hidrogênio, cloro, hidroxila, C_1 - C_{18} alquila, C_1 - C_{18} alcóxi, C_1 - C_{18} alquiltio, C_3 - C_4 alquenilóxi, C_3 - C_4 alkinilóxi, C_2 - C_{18} alcanoilóxi, fenila, benzoila, benzoilóxi ou



15 R_{20} é hidrogênio,

R_{21} é hidrogênio, fenila ou C_1 - C_{18} alquila, ou, alternativamente, os radicais R_{20} e R_{21} , junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel ciclohexileno que é não-substituída ou substituído com 1-3 C_1 - C_4 alquila,

R_{22} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila, e

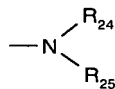
R_{23} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alcanoila ou benzoil.

Preferência particular é dada a compostos de fórmula I onde, se n for 1,

- 5 R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} e R_{11} independentemente um do outro são hidrogênio, C_1 - C_4 alquiltio ou fenil.

- De particular interesse é uma composição contendo pelo menos um composto de fórmula I onde R_2 , R_3 , R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio, cloro, C_1 - C_{18} alquila, benzila, fenila, C_5 - C_8 cicloalquila, C_1 - C_{18} alcóxi, C_1 - C_{18} alquiltio, C_1 - C_{18} alcanoilóxi, C_1 - C_{18} alcanoilamino, C_3 - C_{18} alquenoilóxi ou benzoilóxi; ou, alternativamente, os radicais R_2 e R_3 ou os radicais R_3 e R_4 ou os radicais R_4 e R_5 , junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel benzeno, R_4 é adicionalmente $-(CH_2)_p-COR_{15}$ ou $-(CH_2)_qOH$, ou, se R_3 , R_5 e R_6 são hidrogênio, R_4 é adicionalmente um radical da fórmula III,
- 10
- 15

R_{15} é hidroxila, C_1 - C_{12} alcóxi ou



- R_{16} e R_{17} são grupos metila ou, junto com o átomo de C ao qual estão ligados, formam um anel C_5 - C_8 cicloalquilideno que é não-substituída ou substituído com 1-3 C_1 - C_4 alquila,
- 20
- R_{24} e R_{25} independentemente um do outro são hidrogênio ou C_1 - C_{12} alquila, p é 1 ou 2, e q é 2, 3, 4, 5 ou 6.

- Também de particular interesse é uma composição contendo pelo menos um composto de fórmula I onde pelo menos dois dos radicais
- 25
- R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são hidrogênio.

De interesse especial é uma composição contendo pelo menos um composto de fórmula I onde R_3 e R_5 are hidrogênio.

- De interesse muito especial é uma composição contendo pelo menos um composto de fórmula I onde
- 30
- R_2 é C_1 - C_4 alquila,

R_3 é hidrogênio,

R_4 é C_1 - C_4 alquilaou, se R_6 é hidrogênio, R_4 é adicionalmente um radical da fórmula III,

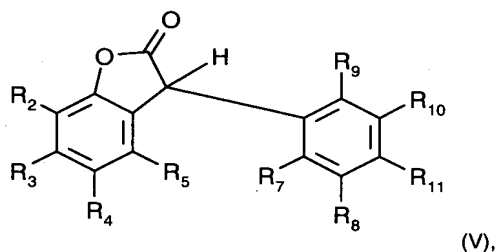
R_5 é hidrogênio, e

- 5 R_{16} e R_{17} , junto com o átomo de C ao qual estão ligados, formam um anel ciclohexilideno.

Os compostos a seguir são exemplos do tipo benzofuran-2-ona que são particularmente adequados na composição da invenção: 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-

- 10 estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona; 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)benzofuran-2-ona]; 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona; 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona; 3-(3,5-dimetil-4-pivaloyloxi-fenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona; 5,7-di-terc-butil-3-fenilbenzofuran-2-ona; 5,7-di-terc-butil-15 3-(3,4-dimetilfenil)-benzofuran-2-ona; 5,7-di-terc-butil-3-(2,3-dimetilfenil)benzofuran-2-ona.

Também de interesse especial é uma composição contendo pelo menos um composto de fórmula V

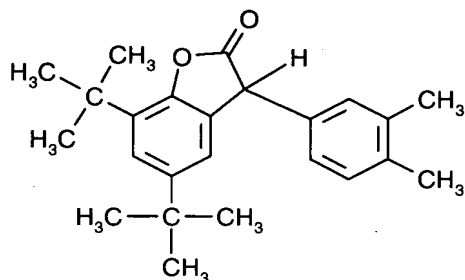


onde

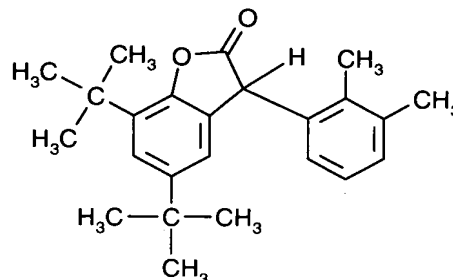
- 20 R_2 é hidrogênio ou C_1 - C_6 alquila,
 R_3 é hidrogênio,
 R_4 é hidrogênio ou C_1 - C_6 alquila,
 R_5 é hidrogênio,
 R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} e R_{11} independentemente um do outro são hidrogênio, C_1 -
 25 C_4 alquilaou C_1 - C_4 alcóxi, com a condição de que pelo menos dois dos radicais R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} ou R_{11} are hidrogênio.

Preferência muito particular é dada a uma composição contendo

pelo menos um composto de fórmula Va ou Vb



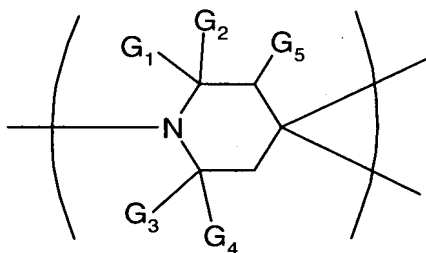
(Va)



(Vb)

ou uma mistura dos dois compostos de fórmula Va e Vb.

Os estabilizantes à base de amina estericamente bloqueada contêm pelo menos uma porção de fórmula



- 5 onde G_1 , G_2 , G_3 , G_4 e G_5 são independentemente alquila de 1 a 8 átomos de carbono ou G_1 e G_2 ou G_3 e G_4 juntos são pentametileno.

As aminas bloqueadas estão descritas por exemplo nas Patentes US N^{os} 5.004.770, 5.204.473, 5.096.950, 5.300.544, 5.112.890, 5.124.378, 5.145.893, 5.216.156, 5.844.026, 5.980.783, 6.046.304, 10 6.117.995, 6.271.377, 6.297.299, 6.392.041, 6.376.584 e 6.472.456, e nos pedidos US publicados N^{os} 09/714.717, depositado em 16 de novembro de 2000 e 10/485.377, depositado em 6 de agosto de 2002.

As Patentes US N^{os} Nos. 6.271.377, 6.392.041 e 6.376.584, mencionadas acima descrevem estabilizantes à base de hidroxialcoxiamina 15 bloqueada.

Aminas bloqueadas adequadas incluem por exemplo:

- 1) 1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-octadecilaminopiperidina,
- 2) bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato,
- 3) bis(1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato,

- 4) bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-il) sebacato,
- 5) bis(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato,
- 6) bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato;
- 7) bis(1-acil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato,
- 5 8) bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxiben-
zilmalonato
- 9) 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-6-(2-hi-
droxietilamino)-s-triazina,
- 10) bis(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) adipato,
- 10 11) 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-chloro-s-tria-
zina,
- 12) 1-(2-hidróxi-2-metilpropoxi)-4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 13) 1-(2-hidróxi-2-metilpropoxi)-4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 14) 1-(2-hidróxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperi-
dina,
- 15 15) bis(1-(2-hidróxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato,
- 16) bis(1-(2-hidróxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) adipato,
- 17) 2,4-bis{N-[1-(2-hidróxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-N-
butilamino}-6-(2-hidroxietilamino)-s-triazina,
- 20 18) 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 19) di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il) p-metoxibenzilidenomalonato,
- 20) 4-steariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 21) bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) succinato,
- 22) 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina,
- 25 23) 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decano,
- 24) tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) nitrilotriacetato,
- 25) tris(2-hidróxi-3-(amino-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)propil) nitrilotriace-
tato,
- 26) tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano-tetracarboxilato,
- 30 27) tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano-tetracarboxilato,
- 28) 1,1'-(1,2-etanodiil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona),
- 29) 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-diona,

- 30) 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona,
- 31) 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona,
- 32) 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona,
- 5 33) N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina,
- 34) o produto da reação de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)-butilamino]-6-cloro-s-triazina com N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina),
- 35) o condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina e
- 10 ácido succínico,
- 36) condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilenodiamina e 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,
- 37) condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilenodiamina e 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,
- 15 38) condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilenodiamina e 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,
- 39) condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-hexametilenodiamina e 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,
- 40) o condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano,
- 20 41) o condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis-(3-aminopropilamino)etano,
- 42) um produto da reação de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro [4,5]decano e epicloroidrina,
- 25 43) poli[metil,(3-oxi-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)propil)] siloxano, CAS#182635-99-0,
- 44) produto da reação de copolímero de anidrido de ácido maléico-C₁₈-C₂₂- α -olefina com 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina,
- 45) o composto oligomérico que é o produto da condensação de 4,4'-hexametilenobis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) e 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina de extremidade capeada com 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,
- 30

- 46) o composto oligomérico que é o produto da condensação de 4,4'-hexametenobis(amino-1,2,2,6,6-pentaametilpiperidina) e 2,4-dicloro-6-[(1,2,2,6,6-pentaametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina de extremidade capeada com 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,
- 5 47) o composto oligomérico que é o produto da condensação de 4,4'-hexametenobis(amino-1-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) e 2,4-dicloro-6-[(1-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina de extremidade capeada com 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,
- 48) o composto oligomérico que é o produto da condensação de 4,4'-
- 10 hexametenobis(amino-1-aciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) e 2,4-dicloro-6-[(1-aciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina de extremidade capeada com 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina e
- 49) produto obtido por reação de um produto, obtido por reação de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano com cloreto cianúrico, com (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamina.
- 15

Também estão incluídos os análogos estericamente bloqueados com N-H, N-metila, N-metóxi, N-propóxi, N-octilóxi, N-ciclohexilóxi, N-acilóxi e N-(2-hidróxi-2-metilpropoxi) de qualquer um dos compostos mencionados acima. . Por exemplo, substituir uma amina bloqueada com N-H por uma

20 amina bloqueada com N-metilaseria empregar o análogo N-metílico no lugar do N-H.

Os antioxidantes fenólicos bloqueados são por exemplo

- 1.1. Monofenóis alquilados, por exemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butil-
- 25 fenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenóis que são lineares ou ramificados nas cadeias laterais, por exemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilundec-1-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilheptadec-1-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metiltridec-1-il)fenol e misturas dos mesmos.
- 30
- 1.2. Alquiltiometilfenóis, por exemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-

4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por exemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenila, bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) adipato.

1.4. Tocoferóis, por exemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol e misturas dos mesmos (Vitamina E).

1.5. Éteres tiodifenílicos hidroxilados, por exemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)dissulfeto.

1.6. Alquilidenobisfenóis, por exemplo 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenobis[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-(α,α -dimetilbenzil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibenzil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etileno glicol bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, bis[2-(3-ter-butil-2-hidróxi-5-metilbenzil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxifenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. Compostos benzílicos, por exemplo éter 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibenzílico, octadecil-4-hidróxi-3,5-dimetilbenzilmercaptoacetato, tridecil-4-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-

hidroxibenzil)amina,

1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,4,6-trimetilbenzeno, di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) sulfeto, éster isooctílico do ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-mercaptopo-acético, bis-(4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)di-
 5 tiol tereftalato, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) isocianurato, 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil) isocianurato, éster dioctadecílico do ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-fosfórico e sal de cálcio do éster monoetílico do ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-fosfórico.

1.8. Malonatos hidroxibenzilados, por exemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzil)-malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilbenzil)-malonato, di-dodecilmercaptopoetil-2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)malonato.

1.9. Compostos hidroxibenzílicos aromáticos, por exemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,4,6-trimetilbenzeno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzeno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)fenol.

1.10. Compostos de triazina, por exemplo 2,4-bis(octilmercaptopo)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercaptopo-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercaptopo-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibenzil)isocianurato.

1.11. Benzilfosfonatos, por exemplo dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilbenzilfosfonato, o sal de cálcio do éster monoetílico do ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfônico.

1.12. Acilaminofenóis, por exemplo anilida de ácido 4-hidróxi-láurico, anilida

de ácido 4-hidróxi-esteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-terc-butil-4-hidro-xianilino)-s-triazina e octil-N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-carbamato.

- 1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico com álco-
ois monohídricos ou polihídricos, por exemplo com metanol, etanol, n-
5 octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol,
1,2-propanodiol, neopentilaglicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno
glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida,
3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-
hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 10 1.14. Ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilfenil)propiónico com
álcoois monohídricos ou polihídricos, por exemplo com metanol, etanol, n-
octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol,
1,2-propanodiol, neopentilaglicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno
glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil) isocianurato, N,N'-bis-(hidroxietil)oxamida,
15 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-
hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico com álco-
ois monohídricos ou polihídricos, por exemplo com metanol, etanol, octanol,
octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol,
20 neopentilaglicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritri-
tol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol,
3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-
fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético com álcoois
25 monohídricos ou polihídricos, por exemplo com metanol, etanol, octanol, oc-
tadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol,
neopentilaglicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritri-
tol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol,
3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-
30 fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por exem-
plo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametenodiamida,

N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilenodiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1 fornecida pela Uniroyal).

5 Cada um do estabilizante à base de 3-arilbenzofuranona e do estabilizante de luz à base de amina bloqueada, e o antioxidante fenólico opcional são empregados em níveis de cerca de 5 ppm a cerca de 5000 ppm, por exemplo de cerca de 50 ppm a cerca de 5000 ppm, por exemplo de cerca de 100 a cerca de 5000 ppm em peso, com base no peso do combustí-
 10 tível biodiesel. Por exemplo, cada um dos aditivos está presente em uma quantidade de cerca de 150 a cerca de 4000 ppm, de cerca de 200 a cerca de 3000 ppm, ou de cerca de 250 a cerca de 2500 ppm em peso, com base no peso do combustível biodiesel. Em certos casos, os níveis podem ser tão altos quanto cerca de 1%, cerca de 2% ou cerca de 3% em peso, com base
 15 no peso do combustível biodiesel.

Os combustíveis biodiesel estabilizados apresentam estabilidade ao armazenamento aumentada contra amostras não estabilizadas. A degradação de combustíveis biodiesel em condições de calor, luz ou oxigênio é observada pela formação de ácidos carboxílicos, peróxidos, aldeídos e álco-
 20 ois.

Exemplos

O teste de Rancimat, desenvolvido pela indústria alimentícia, é empregado para testar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (éster metílico de ácido graxo de soja). Uma amostra de 3,0 g de biodiesel de soja
 25 é mantida a 111,7°C e exposta a uma corrente borbulhante de ar (10 litros por hora). O vaso com a amostra é ventilado para um recipiente secundário, onde os gases de exaustão são borbulhados através de 60 ml de água destilada. O teste mede os produtos voláteis da decomposição por oxidação tais como peróxidos, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos. Os produtos volá-
 30 teis da decomposição (principalmente ácido fórmico) são varridos pelo vaso da amostra e ventilados para o recipiente secundário onde eles são aprisionados pela água destilada. A condutividade da água é constantemente moni-

torada em função do tempo por meio do uso de um eletrodo. O ponto de inflexão (não um valor específico) da curva de condutividade é o tempo de indução medido. Deve ser salientado que algumas amostras serão altamente condutoras antes de ser atingido o ponto de inflexão, ao passo que outras serão apenas levemente condutoras. Um aumento no tempo de indução indica um aumento na estabilidade oxidativa. Os resultados estão na tabela abaixo. Os níveis de aditivo estão em percentagem em peso com base no peso do biodiesel.

Tempo de Indução de Rancimat

10	Amostra	Aditivo	Tempo de Indução (horas)
	1 (controle)	nenhum	5,0
	2	250 ppm A	6,6
	3	2500 ppm A	8,8
	4	2500 ppm B	12,7

15 O aditivo A é bis-(1,1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) sebacato; B é 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona. É necessário um tempo de indução de 6 horas para satisfazer as especificações EN 14214.

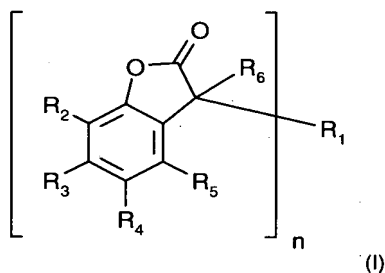
REIVINDICAÇÕES

1. Composição de combustível biodiesel estabilizada contra os efeitos prejudiciais do calor, luz e oxigênio, composição esta que compreende

5 um combustível biodiesel e

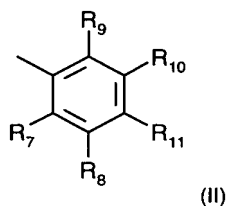
uma quantidade estabilizante eficaz de um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em estabilizantes à base de 3-arilbenzofuranona e estabilizantes de luz à base de amina bloqueada e
10 antioxidantes fenólicos bloqueados.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1 compreendendo um ou mais estabilizantes à base de 3-arilbenzofuranona de fórmula I



onde, se n for 1,

R₁ é naftila, fenantrila, antrila, 5,6,7,8-tetrahidro-2-naftila, 5,6,7,8-tetrahidro-
15 1-naftila, tienila, benzo[b]tienila, nafto[2,3-b]tienila, tiantrenila, dibenzofurila, cromenila, xantenila, fenoxatiinila, pirrolila, imidazolila, pirazolila, pirazinila, pirimidinila, piridazinila, indolizinila, isoindolila, indolila, indazolila, purinila, quinolizinila, isoquinolila, quinolila, ftalazinila, naftiridinila, quinoxalinila, quinazolinila, cinolinila, pteridinila, carbazolila, β-carbolinila, fenantridinila, acridinila, perimidinila, fenantrolinila, fenazinila, isotiazolila, fenotiazinila, isoxazolila, furazanila, bifenila, terfenila, fluorenila ou fenoxazinila, ou qualquer um
20 destes grupos carbocíclicos ou heterocíclicos substituídos com C₁-C₄alquil-, C₁-C₄alcóxi-, C₁-C₄alquiltio-, hidroxil-, halo-, amino-, C₁-C₄alquilamino-, fenilamino- ou di(C₁-C₄alquil)amino; ou R₁ é um radical da fórmula II

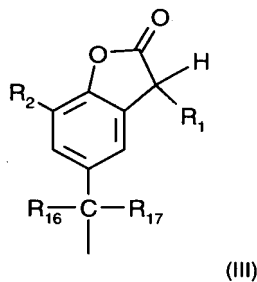


e

se n for 2,

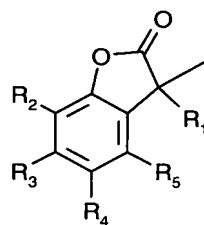
R_1 é fenileno ou naftileno não-substituída ou C_1 - C_4 alquil- ou hidroxi-substituído; ou é $-R_{12}-X-R_{13}-$,

- 5 R_2, R_3, R_4 e R_5 independentemente um do outro são hidrogênio, cloro, hidroxila, C_1 - C_{25} alquila, C_7 - C_9 fenilalquila, fenilano-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_5 - C_8 cicloalquilano-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_1 - C_{18} alcóxi, C_1 - C_{18} alquiltio, C_1 - C_4 alquilamino, di(C_1 - C_4 alquil)amino, C_1 - C_{25} alcanoilóxi, C_1 - C_{25} alcanoilamino, C_3 - C_{25} alquenoilóxi, C_3 - C_{25} alcanoilóxi
- 10 que é interrompido por oxigênio, enxofre ou $\text{>N}-R_{14}$; C_6 - C_9 cicloalquilcarbonilóxi, benzoilóxi ou benzoilóxi C_1 - C_{12} alquila-substituída; ou, alternativamente, os radicais R_2 e R_3 ou os radicais R_3 e R_4 ou os radicais R_4 e R_5 , junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel benzo, R_4 é adicionalmente $-(CH_2)_p-COR_{15}$ ou $-(CH_2)_qOH$
- 15 ou, se R_3, R_5 e R_6 são hidrogênio, R_4 é adicionalmente um radical da fórmula
- III



onde R_1 é definido como indicado acima para $n = 1$,

R_6 é hidrogênio ou um radical da fórmula IV

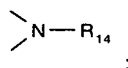


(IV)

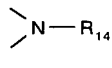
onde R_4 é outro um radical da fórmula III e R_1 é definido como indicado acima para $n = 1$,

R_7, R_8, R_9, R_{10} e R_{11} independentemente um do outro são hidrogênio, halogênio, hidroxila, C_1 - C_{25} alquila, C_2 - C_{25} alquilainterrompido por oxigênio, enxofre ou

5



C_1 - C_{25} alcóxi, C_2 - C_{25} alcóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou

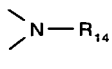


C_1 - C_{25} alquiltio, C_3 - C_{25} alquenila,

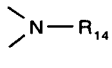
C_3 - C_{25} alquenilóxi, C_3 - C_{25} alquinila, C_3 - C_{25} alquinilóxi, C_7 - C_9 fenilalquila, C_7 - C_9 fenilalcóxi, fenilânão-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; fenóxi não-

10

substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_5 - C_8 cicloalquilânão-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_5 - C_8 cicloalcóxi não-substituída ou C_1 - C_4 alquila-substituída; C_1 - C_4 alquilamino, di(C_1 - C_4 alquil)amino, C_1 - C_{25} alcanoila, C_3 - C_{25} alcanoilainterrompido por oxigênio, enxofre ou

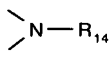


C_1 - C_{25} alcanoilóxi, C_3 - C_{25} alcanoilóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou

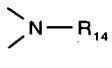


15

C_1 - C_{25} alcanoilamino, C_3 - C_{25} alquenoila, C_3 - C_{25} alquenoila interrompida por oxigênio, enxofre ou

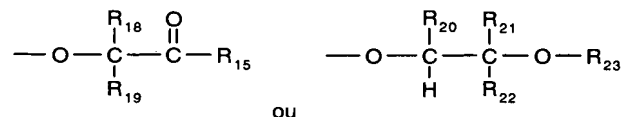


C_3 - C_{25} alquenoilóxi, C_3 - C_{25} alquenoilóxi interrompido por oxigênio, enxofre ou



C_6 - C_9 cicloalquilcarbonila, C_6 - C_9 cicloalquilcarbonilóxi, benzoilaou benzoila-

C₁₂alquila-substituída; benzoilóxi ou benzoilóxi C₁-C₁₂alquila-substituída;



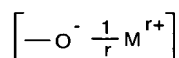
ou ainda, na fórmula II, os radicais R₇ e R₈ ou os radicais R₈ e R₁₁, junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel benzo,

R₁₂ e R₁₃ independentemente um do outro são fenileno ou naftileno não-

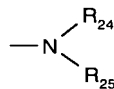
5 substituída ou C₁-C₄alquila-substituída,

R₁₄ é hidrogênio ou C₁-C₈alquila,

R₁₅ é hidroxila,



C₁-C₁₈alcóxi ou

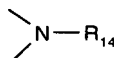


10 R₁₆ e R₁₇ independentemente um do outro são hidrogênio, CF₃, C₁-C₁₂alquilaou fenila, ou R₁₆ e R₁₇, junto com o átomo de C ao qual estão ligados, formam um anel C₅-C₈cicloalquilideno que é não-substituída ou substituído com 1-3 C₁-C₄alquil;

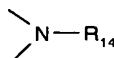
R₁₈ e R₁₉ independentemente um do outro são hidrogênio, C₁-C₄alquilaou fenila,

15 R₂₀ é hidrogênio ou C₁-C₄alquila,

R₂₁ é hidrogênio, fenil não-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída; C₁-C₂₅alquila, C₂-C₂₅alquil interrompido por oxigênio, enxofre ou



20 C₇-C₉fenilalquila que é não-substituída ou substituído no radical fenilacom 1-3 C₁-C₄alquil; C₇-C₂₅fenilalquila que é não-substituída ou substituído no radical fenilacom 1-3 C₁-C₄alquil e interrompido por oxigênio, enxofre ou

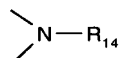


ou, alternativamente, os radicais R₂₀ e R₂₁, junto com os átomos de C aos quais estão ligados, formam um anel C₅-C₁₂cicloalquileno que é não-

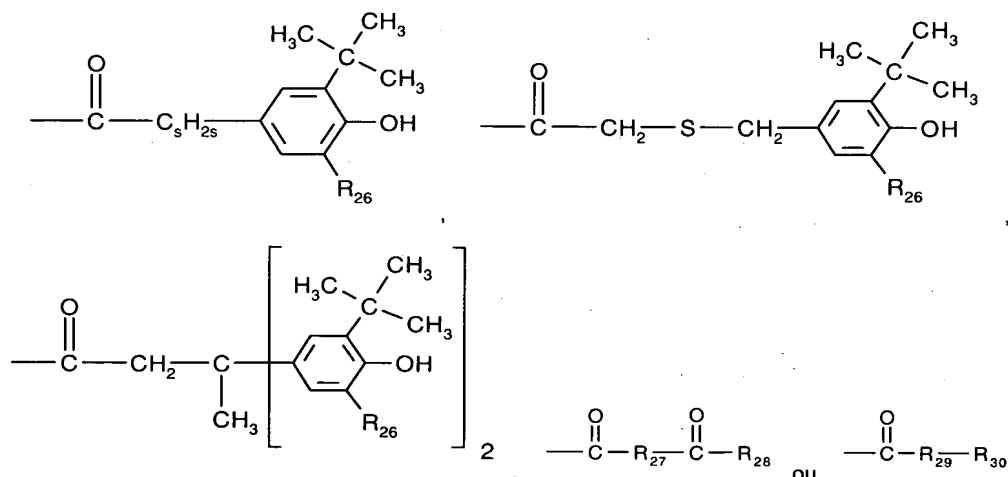
substituída ou substituído com 1-3 C₁-C₄alquil;

R₂₂ é hidrogênio ou C₁-C₄alquila,

R₂₃ é hidrogênio, C₁-C₂₅alcanoila, C₃-C₂₅alquenoila, C₃-C₂₅alcanoilainterrompido por oxigênio, enxofre ou



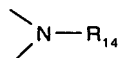
- 5 C₂-C₂₅alcanoilasubstituído com um grupo di(C₁-C₆alquil)fosfonato; C₆-C₉cicloalquilcarbonila, tenoila, furoila, benzoilaou benzoilaC₁-C₁₂alquila-substituída;



R₂₄ e R₂₅ independentemente um do outro são hidrogênio ou C₁-C₁₈alquila,

R₂₆ é hidrogênio ou C₁-C₈alquila,

- 10 R₂₇ é uma ligação direta, C₁-C₁₈alquileno, C₂-C₁₈alquileno interrompido por oxigênio, enxofre ou

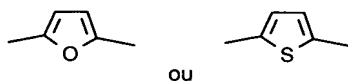


C₂-C₁₈alquenileno,

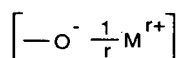
C₂-C₂₀alquilideno,

C₇-C₂₀fenilalquilideno,

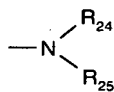
C₅-C₈cicloalquileno, C₇-C₈bicicloalquileno, fenileno não-substituída ou C₁-C₄alquila-substituída, ou



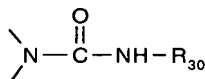
- 15 R₂₈ é hidroxila,



C₁-C₁₈alcóxi ou



R₂₉ é oxigênio, -NH- ou



R₃₀ é C₁-C₁₈alquila ou fenila,

R₃₁ é hidrogênio ou C₁-C₁₈alquila,

M é um cátion metálico de valência r,

- 5 X é uma ligação direta, oxigênio, enxofre ou -NR₃₁-,
 n é 1 ou 2,
 p é 0, 1 ou 2,
 q é 1, 2, 3, 4, 5 ou 6,
 r é 1, 2 ou 3, e
 10 s é 0, 1 ou 2.

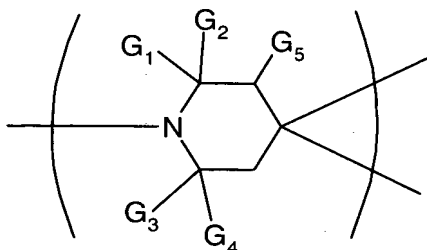
3. Composição de acordo com a reivindicação 2 onde as 3-arilbenzofuranonas são de fórmula I onde n = 1, R₁ é fenila que é não-substituída ou substituído na posição para com C₁-C₁₈alquiltio ou di(C₁-C₄alquil)amino; alquilfenilamono- a penta-substituído contendo juntos um
 15 total de no máximo 18 átomos de carbono nos 1 a 5 substituintes alquila; naftila, bifenila, terfenila, fenantrila, antrila, fluorenila, carbazolila, tienila, pirrolila, fenotiazinila ou 5,6,7,8-tetrahidronaftila, cada um sendo não-substituída ou substituído com C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alquiltio, hidróxi ou amino.

- 20 4. Composição de acordo com a reivindicação 2 onde as 3-arilbenzofuranonas são de fórmula I onde n é 2, R₁ é -R₁₂-X-R₁₃-, R₁₂ e R₁₃ são fenileno, X é oxigênio ou -NR₃₁-, e R₃₁ é C₁-C₄alquil.

5. Composição de acordo com a reivindicação 2 onde as 3-arilbenzofuranonas são selecionadas do grupo que consiste em 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-
 25 estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona;
 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]-fenil)benzofuran-2-ona]; 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona; 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-

di-terc-butilbenzofuran-2-ona; 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxi-fenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-terc-butil-3-fenilbenzofuran-2-ona; 5,7-di-terc-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-benzofuran-2-ona e 5,7-di-terc-butil-3-(2,3-dimetilfenil)-benzofuran-2-ona.

- 5 6. Composição de acordo com a reivindicação 1 compreendendo um ou mais estabilizantes de luz à base de amina bloqueada que contém pelo menos uma porção de fórmula



onde G_1 , G_2 , G_3 , G_4 e G_5 são independentemente alquila de 1 a 8 átomos de carbono ou G_1 e G_2 ou G_3 e G_4 juntos são pentametileno.

- 10 7. Composição de acordo com a reivindicação 6 onde a amina bloqueada é um N-H, N-metila, N-methóxi, N-propóxi, N-octilóxi, N-ciclohexilóxi, N-acilóxi ou uma amina N-(2-hidróxi-2-metilpropoxi)-substituída.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1 compreendendo um ou mais estabilizantes de luz à base de amina bloqueada e um ou mais
15 antioxidantes fenólicos bloqueados.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, onde os antioxidantes fenólicos bloqueados são selecionados do grupo que consiste em hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, tocoferol, benzilfosfonatos, ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico com álcoois monohídricos ou polihídricos, ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilfenil)propiónico com álcoois monohídricos ou polihídricos, ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico com álcoois monohídricos ou polihídricos e ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilaacético com álcoois monohídricos ou polihídricos.
20

- 25 10. Processo para a estabilização de um combustível biodiesel contra os efeitos prejudiciais do calor, luz e oxigênio, processo este que compreende incorporar em um combustível biodiesel uma quantidade estabi-

lizante eficaz de um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em estabilizantes à base 3-arilbenzofuranona e estabilizantes de luz à base de amina bloqueada e opcionalmente um ou mais selecionados do grupo que consiste em antioxidantes fenólicos bloqueados.

Processo 5

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÕES ESTABILIZADAS DE COMBUSTÍVEL BIODIESEL**".

5 A invenção descreve composições de combustível biodiesel estabilizadas, estas composições compreendendo um combustível biodiesel, por exemplo os ésteres metílicos dos ácidos graxos de óleo de colza ou de soja, e um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste em 3-arilbenzofuranonas e estabilizantes de luz à base de amina bloqueada, e opcionalmente, um ou mais antioxidantes fenólicos bloqueados.