



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

(11) PI 0717810-7 B1

(22) Data do Depósito: 17/10/2007

(45) Data de Concessão: 10/07/2018



(54) Título: PRODUTO DE REAÇÃO MACROMOLECULAR; E COMPOSIÇÃO

(51) Int.Cl.: C07D 207/333; C07D 307/42; C07D 333/16; C10M 129/20; C10M 133/44; C10M 135/34; C10M 141/00; C10N 30/10

(30) Prioridade Unionista: 17/10/2006 US 62/829,838

(73) Titular(es): SI GROUP, INC

(72) Inventor(es): MAHMOOD SABAHI; VINCENT J. GATTO; HASSAN Y. ELNAGAR

“PRODUTO DE REAÇÃO MACROMOLECULAR; E COMPOSIÇÃO”.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a produtos de reação que são úteis como
5 antioxidantes em materiais orgânicos normalmente suscetíveis à degradação oxidativa na presença de ar ou oxigênio, tais como produtos de petróleo, polímeros sintéticos e substâncias elastoméricas, e processos adequados para a preparação de tais produtos de reação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 É bem difundido que uma ampla variedade de materiais orgânicos é suscetível à degradação oxidativa na presença de ar ou oxigênio, especialmente em temperaturas elevadas. Tais materiais orgânicos incluem, por exemplo, gasolinas, combustíveis de diesel, combustíveis de maçarico, combustíveis de turbina a gás e de jato, fluidos de transmissão automática, óleos de engrenagem, óleos lubrificantes de
15 motor, polímeros termoplásticos, borracha sintética e natural, e similares. Ao longo dos anos, têm sido desenvolvidos esforços consideráveis para descobrir e desenvolver compostos capazes de minimizar a degradação de um ou mais materiais. Como as condições de uso e de exposição de tais materiais em vários ambientes que contêm oxigênio se alteram ao longo dos anos, perdura um desejo por novos inibidores de
20 oxidação eficientes (também conhecidos como antioxidantes). Ademais, os benefícios da técnica são grandes mediante o fornecimento de processos novos e altamente eficientes para a produção dos inibidores de oxidação eficientes conhecidos.

A patente nº US 3.673.091 apresenta a formação de inibidores de oxidação através da reação entre álcool de 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil e aminas de arila,
25 carbazola, fenazinas ou acridinas. Infelizmente, o produto de reação é uma mistura complexa que contém grandes quantidades de material de partida de amina não-reagido e no qual os produtos desejados são formados com baixos rendimentos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em algumas modalidades, a presente invenção refere-se a produtos
30 antioxidantes macromoleculares com propriedades que elevam sua utilidade como

inibidores de oxidação, especialmente para produtos de petróleo dos tipos supracitados. Estes produtos de reação macromoleculares compreendem um ou mais i) compostos heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4- hidroxibenzil; ii) compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4- hidroxibenzil; 5 iii) compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4- hidroxibenzil; iv) compostos heterocíclicos substituídos por quatro grupos 3,5- di- hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; v) um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil e vi) um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno- substituídos por um ou mais, em algumas modalidades, na faixa 10 de cerca de 1 a cerca de 12, grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil.

Os produtos antioxidantes macromoleculares preferidos da presente invenção são compostos líquidos em temperatura ambiente (cerca de 23° C) ou sólidos que se fundem a menos que cerca de 100° C, preferencialmente, cerca de 60° C, e que são capazes de serem dissolvidos em solventes orgânicos e, especialmente, em solventes 15 de hidrocarboneto líquido. Adicionalmente, em muitos casos estes produtos têm solubilidade mais alta em lubrificantes tais como, por exemplo, um óleobase consistido de 50% por volume de alto índice de viscosidade 100 Neutro e 50% por volume de alto índice de viscosidade 250 Neutro conforme citado na patente nº US3.673.091.

Ainda, outro aspecto desta invenção consiste na provisão de novas 20 formulações antioxidantes especialmente adaptadas para o uso em óleos lubrificantes e, especialmente, óleos lubrificantes para motores de combustão interna. Estas e outras formulações antioxidantes também são descritas doravante em detalhes no presente documento.

Os aspectos, características e modalidades supracitados e outros desta 25 invenção se tornarão evidentes a partir das seguintes descrição e reivindicações em anexo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Produtos de reação da presente invenção

Conforme observado acima, os produtos de reação macromoleculares da 30 presente invenção são úteis como antioxidantes; assim, esses produtos de reação

macromoleculares são, algumas vezes, chamados no presente documento como compostos heterocíclicos alquilados, produtos antioxidantes, composições antioxidantes macromoleculares ou inibidores de oxidação macromoleculares a título de simplicidade.

Conforme estabelecido acima, os produtos antioxidantes preferidos da presente invenção

5 são compostos líquidos em temperaturas ambientes (cerca de 23° C) ou sólidos que se fundem a menos que cerca de 100° C, preferencialmente cerca de 6° C, e que são capazes de serem dissolvidos em solventes orgânicos comuns e, especialmente, em solventes de hidrocarboneto líquido. Além disso, em muitos casos esses produtos têm solubilidade mais alta em lubrificantes tais como, por exemplo, um óleobase consistido de
10 50% por volume de alto índice de viscosidade 100 Neutro e 50% por volume de alto índice de viscosidade 250 Neutro conforme citado na patente nº US3.673.091.

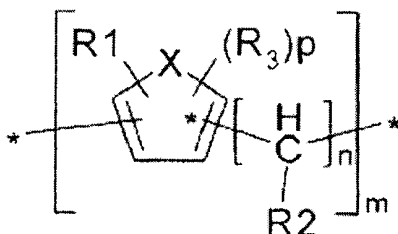
Os produtos antioxidantes da presente invenção compreendem tipicamente um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por um ou mais grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, e um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por um
15 ou mais grupos 3,5-di- hidrocarbíl-4-hidroxibenzil e dotados de uma ponte de metileno. O composto heterocíclico alquilado compreende tipicamente um ou mais i) compostos heterocíclicos substituídos por um grupo compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4- hidroxibenzil; iii) compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; iv) compostos heterocíclicos substituídos
20 por quatro grupos 3,5- di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; v) um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil e vi) um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno- substituídos por um ou mais, em algumas modalidades, na faixa de cerca de 1 a cerca de 12, grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil. Prefere-se que os produtos de reação macromoleculares da presente
25 invenção contenham menos de cerca de 10% em peso de compostos heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, com base no peso total do produto de reação. Em outras modalidades, os produtos de reação da presente invenção contêm 25% em peso ou menos de compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, na mesma base. Ainda em outras modalidades, os
30 produtos antioxidantes da presente invenção contêm 25% em peso ou menos de compostos

heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil e compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, na mesma base. Em algumas modalidades, os produtos antioxidantes da presente invenção compreendem mais de 15% em peso, em algumas modalidades mais que cerca de 20% em peso de compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, em outras modalidades, mais que cerca de 40% em peso de compostos heterocíclicos substituídos por quatro grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil e compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, todos com base no peso total do produto antioxidante. Nas modalidades acima, os produtos antioxidantes da presente invenção contêm na faixa de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, preferencialmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 15% em peso e mais preferencialmente na faixa de cerca de 1 a 10% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno substituídos por um ou mais grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, todos com base no peso total do produto antioxidante.

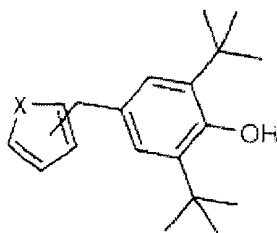
Em algumas modalidades, os produtos antioxidantes da presente invenção podem ser descritos compreendendo i) menos de cerca de 10% em peso, preferencialmente menos de cerca de 5% em peso, mais preferencialmente menos de cerca de 1% em peso, de compostos heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, todos com base no peso total do produto antioxidante; ii) menos de cerca de 20% em peso; preferencialmente menos de cerca de 15% em peso, mais preferencialmente menos de cerca de 10% em peso, de compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, todos com base no peso total do produto antioxidante; iii) na faixa de cerca de 15% em peso a cerca de 40% em peso, preferencialmente na faixa de cerca de 15% em peso a cerca de 30% em peso, mais preferencialmente na faixa de cerca de 10% em peso a cerca de 20% em peso de compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, na mesma base; iv) na faixa de cerca de 10% em peso a cerca de 70% em peso, preferencialmente na faixa de cerca de 15% em peso a cerca de 65% em peso, mais preferencialmente na faixa de cerca de 20% em peso a cerca de 60% em peso de compostos heterocíclicos substituídos por quatro grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-

hidroxibenzil, na mesma base; v) na faixa de cerca de 5% em peso a cerca de 45% em peso, preferencialmente na faixa de cerca de 8% em peso a cerca de 40% em peso, mais preferencialmente na faixa de cerca de 10% em peso a cerca de 35% em peso de compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, na mesma base; e vi) na faixa de cerca de 1% em peso a cerca de 15% em peso, preferencialmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 10% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno substituídos por um ou mais, em algumas modalidades, na faixa de cerca de 1 a cerca de 12, de grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil., todos com base no peso total do produto antioxidante.

Em algumas modalidades, os produtos de reação compreendem um ou mais compostos representados geralmente pela Fórmula I:



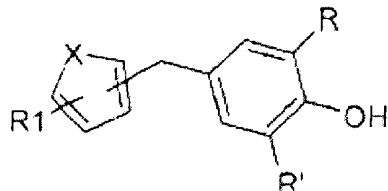
sendo que X é enxofre, oxigênio ou nitrogênio, R₂ é H ou hidrocarbíl, R₃ é 3,5-dihidrocarbíl-4-hidroxibenzil, R₁ é H ou hidrocarbíl, n é um número inteiro na faixa de cerca de 0 a cerca de 1, p é um número inteiro na faixa de cerca de 1 a cerca de 10 e m é 1 quando n=0 e m é um número inteiro na faixa de cerca de 2 a cerca de 10 quando n=1. Em algumas modalidades, R₁ é H, n=0, m=1 e p=1, e os produtos de reação da presente invenção podem ser representados pela Fórmula II:



Em algumas modalidades, X é enxofre, em algumas modalidades, X é oxigênio e, em outras modalidades, X é nitrogênio.

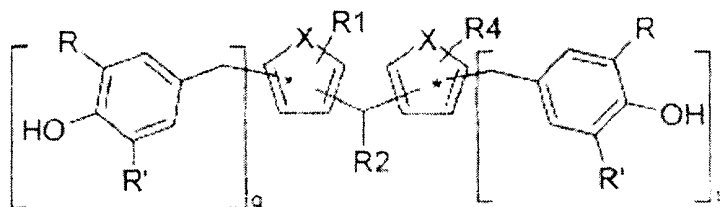
Conforme pode ser prontamente entendido quando é discutido o grau de alquilação dos compostos heterocíclicos nos produtos de reação da presente invenção, os

inventores desta referem-se ao valor "p". Por exemplo, se o produto de reação for representado pela Fórmula I, um composto heterocíclico mono-alquilado teria um valor "p" de 1 e seria representado geralmente pela Fórmula III.



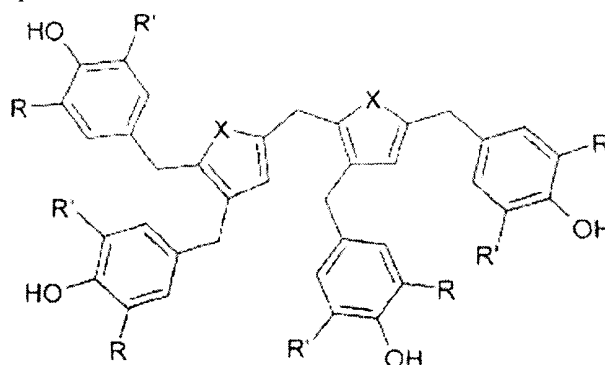
5 Na Fórmula III, R e R' são, independentemente, H ou hidrocarbíl e R1 e X são como os descritos acima.

Em algumas modalidades, as composições antioxidantes macromoleculares da presente invenção contêm um ou mais, preferencialmente dois ou mais, compostos representados pela seguinte Fórmula geral IV:



10

sendo que R, R', R1, R2 e R4 são independentemente hidrogênio ou hidrocarbíl, q e s são números inteiros e $q+s=p$, e X é conforme descrito acima. Por exemplo, um composto de ponte de metileno tetra-alquilado representado pela Fórmula IV pode ser representado pela Fórmula V:



15

É também óbvio para os versados na técnica que o padrão de substituição mostrado nas Fórmulas II, III, IV e V é destinado somente à representação visual e as substituições fenólicas e de alquila podem ocorrer em todos os locais ativos disponíveis na

molécula heterocíclica. O versado na técnica irá observar que no caso de nitrogênio contendo heterociclos, é possível ligar por ponte através do átomo de nitrogênio e em tais casos o grau de alquilação será duas unidades maiores que os análogos de tiofeno.

Os produtos antioxidantes desta invenção, como aqueles descritos acima, têm preferencialmente pontos de ebulição em pressão atmosférica de ao menos cerca de 175° C.

Uso de Produtos de Reação da Presente invenção

Os produtos de reação da presente invenção podem se tornarem disponíveis para uso ou venda como "puro" ou como solução em composições de óleo base para uso como um antioxidante em qualquer material de substrato orgânico normalmente suscetível à deterioração oxidativa na presença de ar ou oxigênio. Nesta utilização, uma quantidade de antioxidante de um produto novo desta invenção pode ser mesclada com o substrato como, por exemplo, um óleo lubrificante, um combustível líquido, um polímero termoplástico, resina ou oligômero ou uma borracha ou elastômero natural ou sintético.

As composições aditivas desta invenção constituem outra maneira de proteger tal material orgânico contra a deterioração oxidativa pré-matura na presença de ar ou oxigênio. Dessa forma, quando adaptado para o uso como um aditivo em óleos, um ou mais produtos de reação desta invenção pode ser parcialmente diluído ou dissolvido em um óleo base ou óleo de processo, ou pode ser mesclado com outros componentes que são comumente usados em uma ampla variedade de lubrificantes. Os exemplos de óleos base que podem ser usados incluem óleos minerais dos Grupos I, II e III mineral, poli-alfa-olefinas, ésteres sintéticos, gás para óleos derivados de líquido e bio-óleos. Os exemplos de outros aditivos que podem ser usados para produzir mesclas aditivas de lubrificantes úteis e novas com os produtos de reação da invenção incluem, mas não se limitam a, dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de pressão extrema, inibidores de corrosão, inibidores de ferrugem, modificadores de fricção, depressores do ponto de fluidez, modificadores do índice de viscosidade, emulsificadores, demulsificadores, agentes de entumescimento de vedação, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes, sequestrador de ácidos, desativadores de metal e outros antioxidantes ou estabilizantes.

As combinações de um ou mais desses componentes pode ser usada para produzir mesclas aditivas com um ou mais dos produtos de reação desta invenção. Ademais, as composições aditivas para uso em óleos para motores de combustão interna, lubrificantes marítimos e ferroviários, óleos para motores a gás natural, óleos para turbinas a gás, 5 óleos para turbina a vapor, óleos para turbina de aviação, óleos de oxidação e ferrugem, fluidos hidráulicos, fluidos compressores, óleos deslizantes, óleos de arrefecimento, fluidos de transmissão automática e manual, óleos para engrenagem, graxas, etc. podem ser formadas através da mescla de um ou mais produtos de reação desta invenção com um diluente, solvente ou fluido portador e/ou um ou mais dentre outros aditivos adequados.

10 As composições aditivas desta invenção adaptadas para o uso em óleos podem conter na faixa de 5% em peso a 95 % em peso dependendo do número e do tipo de outros componentes presentes na mescla, com base no peso total da composição aditiva. Os óleos lubrificantes finalizados desta invenção irão conter uma quantidade de antioxidante de um produto desta invenção, cujo teor é, tipicamente, ao menos cerca de 0,1% em peso, 15 preferencialmente ao menos cerca de 1% em peso, e mais preferencialmente ao menos cerca de 3% em peso, com base no peso total do óleo lubrificante finalizado. Dependendo do tipo de serviço para qual o óleo de viscosidade lubrificante é destinado, o teor do produto desta invenção mesclado ao mesmo, tanto como um único aditivo quanto como uma composição aditiva contendo um ou mais outros componentes, será tipicamente no 20 máximo cerca de 15% em peso, na mesma base.

O óleo lubrificante usado nestas modalidades da presente invenção pode ser mineral, sintético ou uma mescla de óleos lubrificantes minerais e/ou sintéticos. Estes óleos são típicos de óleos de lubrificação cárter ou industrial para turbinas a gás ou a vapor, fluidos hidráulicos ou de transmissão, motores de combustão interna com ignição por 25 compressão e ignição por centelhamento, por exemplo, motores a gás natural, motores de caminhões e automóveis, marítimos e motores a diesel ferroviários. Os óleos lubrificantes minerais podem ser refinados a partir de óleos crus de base aromática, asfáltica, naftênica, parafínica ou misturada. Os óleos lubrificantes podem ser destilados ou óleos lubrificantes residuais como, por exemplo, óleo básico brilhante (bright stock) ou 30 mesclas dos óleos a fim de proporcionar um óleo básico de base finalizada de propriedades

desejadas. Os óleos de base sintética usados podem ser (i) ésteres de alquila de ácidos dicarboxílicos, poliglicólicos e alcoóis, (ii) poli-alfa-olefinas, incluindo polibutenos, (iii) benzenos de alquila, (iv) ésteres orgânicos de ácidos fosfóricos ou (v) óleos de polisilicone. O óleo base tem tipicamente uma viscosidade de cerca de 2 a cerca de 15 cSt e, preferencialmente, cerca de 2,5 a cerca de 11 cSt a 100° C.

As composições aditivas adaptadas para uso na formação de composições combustíveis líquidas desta invenção (por exemplo, gasolinas, combustíveis de diesel, combustíveis de jato, combustíveis para motor de turbina a gás, etc.) podem ser formadas através da mescla entre os mesmos ou através do fornecimento nos mesmos de uma quantidade de antioxidante de um ou mais produtos de reação desta invenção na forma de uma composição aditiva desta invenção que compreende ao menos um composto novo desta invenção junto com um ou mais dentre outros aditivos, como detergentes, fluidos portadores, demulsificadores, inibidores de corrosão, desativadores de metal, agentes de lubricidade, depressores de ponto de fluidez, melhoradores de cetano ou octano, agentes antidetonantes, agentes anticongelamento, etc. Os combustíveis do substrato podem ser derivados do petróleo, podem ser combustíveis sintéticos ou podem ser mesclas de ambos os tipos de materiais. O teor dessas novas composições em uma mescla de aditivo desta invenção pode variar de 5% em peso a 95% em peso, com base no peso total da mescla de aditivo, dependendo do tipo e do número de outros componentes na mescla.

As composições de combustível líquidas desta invenção são tipicamente formadas através da mescla de uma quantidade de antioxidante de ao menos um dos produtos de reação desta invenção com o combustível, tanto como uma única composição aditiva (isto é, contendo nenhum outro tipo de aditivo de combustível) quanto como um concentrado de aditivo compreendido de ao menos um dos produtos de reação desta invenção junto com ao menos outro tipo de aditivo de combustível. Os concentrados de aditivo desta invenção podem assim conter na faixa de cerca de 5 a cerca de 95% em peso de ao menos um dos produtos de reação desta invenção, com o restante dos 100% em peso sendo composto de um ou mais outros aditivos e, opcionalmente, um diluente, solvente ou fluido portador, todos com base no peso total do concentrado de aditivo. As

composições de combustível finalizadas contêm tipicamente uma quantidade de antioxidante na faixa de cerca de 0,0001 a cerca de 0,1% em peso e, preferencialmente, na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 0,05% em peso de ao menos um dos produtos de reação desta invenção, todos com base no peso total da composição de combustível finalizada.

Ficará obviamente entendido que na mescla de um ou mais produtos de reação desta invenção com um combustível ou óleo de substrato líquido, os produtos de reação desta invenção podem não mais existir exatamente nas mesmas composição e forma que estavam mediante a adição de tal óleo ou combustível de substrato. Por exemplo, estes podem interagir com um ou mais dentre os outros componentes no óleo ou combustível e/ou podem se tornar complexos ou, de outro modo, se alterar em virtude do fato de que se tornaram dissolvidos no combustível ou óleo do. Entretanto, já que o combustível ou o lubrificante possuem propriedades antioxidantes por causa da adição de um ou mais produtos de reação desta invenção ao mesmo, a possibilidade de tais transformações mediante a diluição no substrato não é importante. O importante para esta invenção é que independente do que seja formado mediante a diluição, seja efetivo como um antioxidante. Consequentemente, as expressões como “contendo na faixa de”, “em”, etc. com referência ao menos a um dos produtos de reação desta invenção são para ser entendidas como referência a ao menos um dos produtos de reação desta invenção, conforme sua existência antes de serem mesclados ou misturados com qualquer combustível líquido ou óleo base e/ou com qualquer outro componente.

Deve ser entendido também que o teor dos produtos de reação desta invenção em um lubrificante finalizado irá variar dependendo do tipo do lubrificante, da identidade de um ou mais produtos de reação desta invenção usado e do nível desejado de desempenho requerido. Por exemplo, em um óleo de turbina, os níveis do produto de reação(s) desta invenção variam muitas vezes de cerca 0,05 a cerca de 1,0% em peso, com base no peso total do óleo de turbina finalizado. Entretanto, em um óleo de motor, os níveis variam tipicamente de cerca de 0,2 a cerca de 2% em peso, com base no peso total do óleo de motor. Em óleos de motor com baixo fósforo, os níveis podem variar de cerca de 0,3 a cerca de 3% em peso, com base no peso total do óleo de motor com baixo fósforo

Em óleos de motor isentos de fósforo, os níveis podem ser tão altos quanto cerca de 4 ou 5 % em peso, com base no peso total do óleo de motor isento de fósforo. Deverá ser entendido que toda % em peso é com base no peso total do óleo finalizado contendo todos os aditivos, etc. Quando usados corretamente, os produtos de reação desta invenção servem como composições antioxidantes. Dessa forma, esta invenção fornece também métodos novos aperfeiçoados de redução de oxidação, redução do aumento de viscosidade e polimerização, redução de formação de ácido e retenção da basicidade do lubrificante (TAN e TBN), redução de verniz e formação de depósito, redução de fricção e desgaste, redução da dependência de ZDDP e fósforo para controle de depósito e oxidação, estendendo a vida útil de todo lubrificante mencionado acima e reduzindo as alterações do óleo e a manutenção do veículo. Em cada um dos métodos, uma composição lubrificante desta invenção, que compreende um óleo de viscosidade lubrificante com o qual fora mesclada uma quantidade de antioxidante de ao menos um produto novo desta invenção, é utilizada como lubrificante. Ainda, outro método desta invenção consiste no aprimoramento da estabilidade de oxidação de um óleo lubrificante, sendo que o dito método compreende a mescla com um óleo lubrificante e um teor de aprimoramento da estabilidade de oxidação de ao menos um produto de reação desta invenção. Deste modo, a estabilidade de oxidação do óleo é significativamente aprimorada, quando comparada ao mesmo óleo com exceção do desprovisionamento de um produto de reação desta invenção.

Um exemplo de uma composição de óleo de motor desta invenção é formado através da mescla de componentes que compreendem:

- Detergente: 0,5 a 5,0 % em peso, como componente puro ou concentrado. Os concentrados contêm tipicamente de 25 a 90 % em peso, de óleo diluente;
- Dispersante: 1,0 a 10,0% em peso, como componente puro ou concentrado. Os concentrados contêm tipicamente de 25 a 90 % em peso, de óleo diluente;
- Dialquila ditiofosfato de zinco (ZDDP): 0,1 a 1,5 % em peso, como componente puro (com os menores teores sendo preferidos);
- Modificador de viscosidade como um componente opcional: 1,0 a 15,0 % em peso, como componente puro ou concentrado. Os concentrados contêm de 5 a 50% em peso de óleo diluente;

- Antioxidante(s) adicional(s) como um ou mais componentes adicionais e opcionais: 0,01 a 1,0% em peso, como componente puro ou concentrado. Os concentrados contêm tipicamente de 25 a 90 % em peso, de óleo de diluente;

5 - Aditivos adicionais como um ou mais componentes opcionais usados em teores suficientes para fornecer a função pretendida do(s) aditivo(s): um ou mais modificadores de fricção, aditivos antidesgaste suplementares, agentes antiespumante, agentes de entumescimento de vedação, emulsificantes, demulsificantes, aditivos de extrema pressão, inibidores de corrosão, sequestradores de ácido, desativadores de metal e/ou inibidores de ferrugem;

10 - Ao menos um produto desta invenção: 0,1 a 2,5% em peso; com o restante dos 100% em peso composto de um ou mais óleos base.

Ficará entendido que toda % em peso é com base no peso total do óleo finalizado que contém todos os aditivos, etc.

15 Também são fornecidas por esta invenção composições novas compreendidas de ao menos um produto de reação desta invenção em combinação com:

1) ao menos um antioxidante fenólico impedido convencional

2) ao menos um antioxidante de difenilamina alquilada convencional

3) ao menos um composto de organomolibdênio

20 4) ao menos uma difenilamina alquilada e ao menos um composto de organomolibdênio

5) ao menos um aditivo de extrema pressão ou antidesgaste isento de fósforo

6) ao menos um dispersante contendo molibdênio ou contendo boro

7) ao menos um composto de organoboro

25 8) ao menos um composto de organoboro e ao menos uma difenilamina alquilada convencional

9) ao menos um antioxidante sulfurizado, aditivo EP (extrema pressão) ou aditivo antidesgaste

30 10) ao menos uma difenilamina alquilada convencional junta com ao menos um (i) antioxidante sulfurizado, (ii) aditivo EP, (iii) aditivo antidesgaste e (iv) composto de organoboro

11) ao menos um óleo base ou óleo de processo

Será entendido, dentro do escopo da presente invenção, que as composições descritas neste parágrafo podem conter qualquer um de 1) a 11) ou combinações de qualquer um de dois ou mais de 1) a 11).

5 Processos para Formação dos Produtos da Invenção

Os produtos de reação macromoleculares da presente invenção podem ser formados, por exemplo, pelo uso da tecnologia de processo que compreende a união para formar uma mistura de reação, os componentes compreendem:

(A) um 4-alcoximetil-2,6-dihidrocarbilsfenol estericamente impedido, preferencialmente, um 4-alcoximetil-2,6-dialquilsfenol estericamente impedido e, mais preferencialmente, um 4-alcoximetil-2,6-di-tert-butilsfenol no qual o grupo alcoximetil é etoximetil ou metoximetil e, ainda mais preferencialmente, 4-metoximetil-2,6-di-tert-butilsfenol ou um 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbilsfenol estericamente impedido, preferencialmente, um 4-hidroximetil-2,6-dialquilsfenol estericamente impedido e, mais
15 preferencialmente, 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilsfenol e;

(B) ao menos um composto heterocíclico que é um composto monocíclico ou policíclico em que:

a) o grupo monocíclico do composto monocíclico é completamente conjugado e tem como o único heteroátomo(s) no anel completamente conjugado do
20 mesmo (i) um átomo de nitrogênio, um átomo de enxofre ou um átomo de oxigênio, (ii) um átomo de nitrogênio e um de enxofre, um átomo de oxigênio e um de enxofre ou um átomo de oxigênio e um de nitrogênio, ou (iii) dois átomos de nitrogênio, dois átomos de enxofre ou dois átomos de oxigênio, e

b) ao menos um dos grupos cíclicos do composto policíclico é
25 completamente conjugado e tem como o único heteroátomo(s) no anel completamente conjugado do mesmo (i) um átomo de nitrogênio, um átomo de enxofre ou um átomo de oxigênio, (ii) um átomo de nitrogênio e um de enxofre, um átomo de oxigênio e um de enxofre ou átomo de oxigênio e um de nitrogênio, ou (iii) dois átomos de nitrogênio, ou dois átomos de enxofre ou dois átomos de oxigênio;

30 (C) um catalisador de alquilação, e

(D) opcionalmente, um solvente orgânico, de modo que o dito ao menos um composto heterocíclico é alquilado para formar uma mistura de produto de reação entre ao menos um componente de (A) e ao menos um componente de (B), com co-formação de ou ao menos um álcool, ROH, onde RO corresponde ao grupo alcóxi ou água. Várias proporções relativas de (A) e (B) podem ser usadas, pelas quais existe um excesso molar de (A) em relação a (B). Nas modalidades preferidas, (A) e (B) são usados com uma razão molar de (A) para (B) na faixa de cerca de 1: 1 a cerca de 10:1, mais preferencialmente 1: 1 a cerca de 7:1.]

Componente (A)

O 4-alcóximetil-2,6-dihidrocarbifenol ou 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbifenol estericamente impedido, usado como um reagente para produzir os produtos antioxidantes desta invenção pode ser qualquer um dentre um grupo relativamente grande de compostos. Os grupos hidrocarbifenol nas posições orto em relação ao átomo de carbono que leva o grupo hidroxila podem ser qualquer grupo hidrocarboneto univalente com a condição de que a substituição resultante nas posições 2- e 6- forneça impedimento estérico ao grupo hidroxila. Tipicamente, um total de ao menos 4 ou 5 átomos de carbono nas posições orto é exigido para alcançar o impedimento estérico. Dentre os grupos hidrocarbifenol adequados que podem estar nas posições orto estão alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila, cicloalquila alquila, arila e aralquila nas quais as porções cíclicas, se saturadas ou não-saturadas, podem, por sua vez, ser alquila substituída. Os grupos alquila e alquenila podem ser lineares ou ramificados. Cada grupo hidrocarbifenol nas posições orto podem conter individualmente na faixa de 1 a cerca de 12 átomos de carbono com o número total de átomos de carbono nas posições orto estando na faixa de cerca de 4 a cerca de 18 átomos de carbono e, preferencialmente, na faixa de 8 a cerca de 16 átomos de carbono. Os 4-alcóximetilfenóis, nos quais ao menos uma das posições orto é substituída por um grupo alquila terciário, são preferidos. O grupo alcóxi pode ser linear ou ramificado e pode conter até cerca de 18 átomos de carbono e, preferencialmente, até cerca de 6 átomos de carbono. Os fenóis impedidos de 4-alcóximetil nos quais o grupo alcóxi é etóxi são mais preferidos e, mais preferencialmente, onde o grupo alcóxi é metóxi. A ramificação de grupos alquila ou alquenila podem ocorrer

em qualquer lugar no grupo alquila ou alquenila, incluindo no átomo de carbono alfa de um grupo alquila secundário como isopropila ou sec-butil ou em posições mais remotas como na posição beta em 2-etilhexila. Ademais, pode existir qualquer número de ramificações no grupo alquila ou alquenila como, por exemplo, quatro ramificações em um grupo 1,1, 3,3-tetrametilbutila.

Os exemplos não limitativos de 4-alcoximetil-2,6- dihidrocarbilsfenóis estericamente impedido adequados incluem, 4-etoximetil-2,6-diisopropilfenol, 4-metoximetil-2- tert-butil-6-metilfenol, 4-butoximetil-2,6-di-tert-butilfenol, 4-hexadeciloximetil-2- tert-butil-6-metilfenol, 4-deciloximetil-2-tert-butil-6-isopropilfenol, 4-hexiloximetil-2-ciclohexil-6-etilfenol, 4-metoximetil-2-tert-butil-6-fenilfenol, 4-propoximetil-2-benzil-6-isopropilfenol, 4-etoximetil-2,6-di-tert-butilfenol, 4-metoximetil-di-tert-butilfenol, 4-(2-etilhexiloximetil)-2,6-di-tert-butilfenol e compostos fenólicos impedidos análogos. Um subgrupo preferido de 4- alcoximetil-2,6-dialquilafenóis estericamente impedido é aquele no qual um dos grupos alquila orto é tert-butil e o outro é metil ou, mais preferencialmente, tert-butil e no qual o grupo alcoximetil tem um total de 9 átomos de carbono. Particularmente, o 4-metoximetil-2-tert-butil-6-metilfenol é preferido. Em uma modalidade exemplificativa, (A) é 4-metoximetil-2,6-di-tert-butilfenol.

Alguns exemplos não limitativos de 4-hidroximetil-2,6-dihidrocarbilsfenóis estericamente impedido incluem, 4-hidroximetil-2,6-diisopropilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-metilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2- ciclohexil-6-etilfenol, 4-hidroximetil-2-tert-butil-6-fenilfenol, 4-hidroximetil-2-benzil-6-isopropilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilfenol e compostos fenólicos impedidos análogos. Um subgrupo preferido de 4- hidroximetil-2,6-dialquilafenóis é aquele no qual um dos grupos alquila orto é tert-butil e o outro é metil ou, mais preferencialmente, tert-butil. Particularmente, 4- hidroximetil-2-tert-butil-6-metilfenol é preferido. Em uma modalidade exemplificativa, (A) é 4-hidroximetil-2,6-di-tert-butilfenol.

Componente (B)

Na prática da presente invenção, (B) pode ser qualquer número de compostos como aqueles descritos acima. Entretanto, (B) é tipicamente selecionado a

partir de compostos heterocíclicos que são compostos monocíclicos ou policíclicos, sendo que o grupo monocíclico ou ao menos um dos grupos cíclicos do composto policíclico é completamente conjugado e tem como o único heteroátomo(s), (i) um átomo de nitrogênio, um átomo de enxofre ou um átomo de oxigênio, (ii) um átomo de nitrogênio e um de enxofre, um átomo de oxigênio e um de enxofre, um átomo de oxigênio e um de nitrogênio, ou (iii) dois átomos de nitrogênio, dois átomos de enxofre ou dois átomos de oxigênio no anel completamente conjugado. Os exemplos não limitativos de tais compostos incluem pirrol, imidazola, pirazola, piridina, pirimidina, pirazina, fenazina, tiofeno, 2-benzotiofeno, dibenzotiofeno, ditiina, benzoditiina, indol, quinolina, acridina, carbazola, oxazola, isoxazola, tiazola e isotiazola, furano, 2-benzofurano, 1,4-dioxina, benzodioxina, dibenzodioxina e dibenzofurano. Os anéis de tais compostos podem ser substituídos por um ou mais grupos liberação de elétrons tais como hidróxi, mercapto, alcóxi, amino, monoalquilamino, dialquilamino e/ou grupos hidrocarbíl desde que ao menos um átomo de hidrogênio ativado substituível permaneça no anel. Os exemplos não limitativos de tais compostos substituídos incluem 2-metilpirrol, 2-etilpirrol, 2-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,3- dimetilpirazina, 2-etilpiridina, 2-metilimidazola, 2-metilfurano, 2-etilfurano, 2,3- dimetilfurano e alquilados similares (por exemplo, C₁₋₁₂) compostos heterocíclicos dos tipos mencionados acima.

Em alguns processos, (B) pode ser selecionado a partir de:

(B1) ao menos um composto heterocíclico que é um composto monocíclico, dicíclico, tricíclico ou tetracíclico, sendo que o grupo cíclico do composto monocíclico ou ao menos um dos grupos cíclicos do composto dicíclico, tricíclico ou tetracíclico é completamente conjugado e tem como o único heteroátomo(s) no anel completamente conjugado do mesmo (i) um átomo de nitrogênio, um átomo de enxofre ou um átomo de oxigênio, (ii) um átomo de nitrogênio e um de enxofre, um átomo de oxigênio e um de enxofre ou um átomo de oxigênio e um de nitrogênio, ou (iii) dois átomos de nitrogênio, dois átomos de enxofre ou dois átomos de oxigênio, sendo que cada um de (B1) (a) tem ao menos um átomo de hidrogênio substituível em um anel do mesmo, (b) é substituído por um ou mais grupos alquila de cadeia ramificada com cada um tendo na faixa de 3 a cerca de 24 átomos de carbono e, preferencialmente, na faixa de

4 a cerca de 12 átomos de carbono e (c) opcionalmente, tem uma ou mais cadeias laterais de alquila adicionais com cada uma tendo na faixa de 1 a cerca de 3 átomos de carbono.

Em algumas modalidades (B) pode ser selecionado a partir de:

(B2) ao menos um composto heterocíclico que é um composto monocíclico, dicíclico, tricíclico ou tetracíclico, sendo que o grupo cíclico do composto monocíclico ou ao menos um dos grupos cíclicos do composto dicíclico, tricíclico ou tetracíclico é completamente conjugado e tem como o único heteroátomo(s) no anel completamente conjugado do mesmo (i) um átomo de nitrogênio, um átomo de enxofre ou um átomo de oxigênio, (ii) um átomo de nitrogênio e de enxofre, um átomo de oxigênio e de enxofre ou um átomo de oxigênio e um de nitrogênio, ou (iii) dois átomos de nitrogênio, dois átomos de enxofre ou dois átomos de oxigênio, sendo que (B2) tem (a) ao menos um átomo de hidrogênio substituível em um anel do mesmo e (b) opcionalmente, uma ou mais cadeias laterais de alquila com cada uma tendo na faixa de 1 a 2 átomos de carbono.

15 Componente (C)

Nos processos descritos na presente invenção, um catalisador de alquilação é usado para promover a reação entre (A) e (B), assim a reação entre (A) e (B) é algumas vezes chamada de reação de alquilação no presente documento. O catalisador da reação de alquilação usado na presente invenção pode ser selecionado a partir de qualquer catalisador de alquilação conhecido para promover a reação de (A) e (B). Em algumas modalidades, (C) é, preferencialmente, um catalisador ácido tal como ácido sulfúrico, um ácido sulfônico de arila, um ácido sulfônico de alquila ou um ácido sulfônico de arila e alquila. Os exemplos não limitativos de outros catalisadores de alquilação adequados incluem, por exemplo, ácido hidrolítico, ácido hidrobromico, cloreto de alumínio, cloreto de alumínio dietil, cloreto de hidrogênio/trietilalumínio, cloreto férrico, cloreto de zinco, tricloreto de antimônio, cloreto estânico, fluoreto de boro, zeólitos ácidos, argilas ácidas e ácidos sulfônicos poliméricos como aqueles vendidos sob o nome de Amberlyst®.

Componente (D)

30 Os processos da presente invenção são executados em um meio de reação

líquido que pode ser resultado de um dos reagentes líquido sob condições da reação de alquilação, ou que pode ser resultado a partir da utilização de um solvente orgânico inerte. Os exemplos não limitativos de solventes orgânicos que podem ser usados incluem, por exemplo, ácido acético, ácido propiônico, um ou mais isômeros de hexano, um ou mais isômeros de heptano, um ou mais isômeros de octano, um ou mais decanos, 5 misturas de um ou mais dos solventes de alcano como os supracitados, ciclohexano, metilciclohexano, metileno dicloreto, dibrometo de metileno, bromoclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano, clorofórmio, clorobenzeno, misturas de um ou mais solvente clorinados e/ou brominados tais como os supracitados e um ou uma mistura de 10 alcanóis tais como álcool metílico, álcool etílico, álcool isopropílico, álcool n-propílico, álcool n-butilíco, álcool sec-butilíco, álcool isobutílico, álcool 2-etilhexílico, álcool octílico e outros alcanóis homólogos líquidos ou de baixa fusão e um ou mais éteres com éteres dialquila, tetrahydrofurano, dioxano ou misturas do mesmo. Em algumas modalidades, o solvente é um solvente de hidrocarboneto. Em modalidades 15 preferidas, (D) é usado na prática da presente invenção.

Condições do Processo

Os processos descritos no presente documento são conduzidos em uma ou mais temperaturas na faixa de cerca de 2° C a cerca de 16° C ou mais. Em algumas modalidades, os processos da presente invenção são conduzidos em uma ou mais 20 temperaturas acima de 4° C, preferencialmente, na faixa de 7° C a cerca de 16° C ou mais. Os inventores do presente documento descobriram que as temperaturas de reação dentro destas faixas são mais adequadas para a produção dos produtos de reação da presente invenção. Adicionalmente, os inventores do presente descobriram que em temperaturas mais altas, isto é, maiores que 4° C, os processos da presente invenção 25 procedem mais rapidamente e, assim, a conclusão pode ser alcançada em períodos de tempo mais curtos do que era previamente contemplado. Por exemplo, quando 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol é usado como (A), a reação tende a iniciar relativamente rápido em temperatura ambiente, (cerca de 23° C) até que cerca de um equivalente do 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol tenha sido consumido. Por conseguinte, a reação tende a 30 proceder mais vagarosamente e, conseqüentemente, é necessária a aplicação de energia

de calor adicional e/ou catalisador adicional empregado. Entretanto, em temperaturas mais altas, isto é, maiores que 4° C, esta reação procede mais rapidamente e, assim, a conclusão pode ser alcançada em períodos de tempo mais curtos.

5 Com reagentes e/ou solventes de ebulição mais baixa, a reação pode ser conduzida sob pressão ou na presença de um condensador de resfriamento. Na maioria dos casos, a reação resulta na alquilação em anel ativado rico em elétrons. Em alguns casos, a alquilação pode ocorrer em um átomo de nitrogênio.

10 Na prática da presente invenção, os inventores do presente documento descobriram através da razão molar relativa de (A) para (B) que um indivíduo pode produzir vári os produtos de reação macromoleculares, conforme descrito abaixo, que podem ser usados como antioxidantes. Em algumas modalidades, (A) e (B) são usados em uma razão molar de (B) para (A) na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:10, preferencialmente, na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:7, em algumas modalidades, a razão molar de (B) para (A) na faixa de cerca de 1:3 a cerca de 1:10, preferencialmente, 15 na faixa de cerca de 1:3 a cerca de 1:7. Nas modalidades preferidas, a razão molar de (B) para (A) pode ser qualquer uma entre cerca de 1:1, cerca de 1:2, cerca de 1:2,5, cerca de 1:3, cerca de 1:3,5, cerca de 1:4, cerca de 1:4,5, cerca de 1:5, cerca de 1:5,5, cerca de 1:6, cerca de 1:6,5 ou cerca de 1:7.

20 A descrição acima é direcionada a diversas modalidades da presente invenção. Os versados na técnica irão observar que outros meios, que são igualmente efetivos, poderiam ser projetados para a execução do espírito desta invenção. Deve-se observar também que as modalidades preferidas da presente invenção contemplam todas as faixas discutidas no presente incluindo faixas entre teores mais baixos e teores mais altos.

25 Os seguintes exemplos ilustrarão a presente invenção, mas não significam limitações de qualquer modo.

EXEMPLOS

30 A eficiência antioxidante dos produtos nos seguintes exemplos foi analisada através do uso de um procedimento de teste de oxidação padronizado (ASTM D 6186) no qual um óleo lubrificante que contém um teor específico de um aditivo é submetido à

oxidação em um recipiente resistente à pressão aquecido a uma temperatura de 16° C carregado com oxigênio sob uma pressão elevada inicial de 500 psig. O tempo de indução é mais longo (OIT) antes da ocorrência de uma queda de pressão, à medida que a composição é mais estável.

5 EXEMPLO 1: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RAZÃO 1:1):

Um frasco de fundo redondo com três pescoços foi equipado com um funil de adição, agitador magnético, sonda de temperatura e um condensador. O tiofeno (0,1 mol, 8,4g) foi dissolvido em diclorometano (20 mL) e ácido sulfúrico (3 mL de 80%) foi
10 adicionado à temperatura ambiente. Uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (0,1 mol, 25 g) em diclorometano (50 mL) foi adicionada a temperatura ambiente e em pequenos incrementos. Uma reação exotérmica ocorreu durante a adição do primeiro equivalente de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, porém foi amenizada quando a adição continuou. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente por 3h. A Anál ise
15 NMR mostrou a conversão completa dos materiais de partida. A fase áci da foi separada e a fase orgânica foi lavada com água (20 mL), diluída com hidróxido de sódio foi diluído até o pH 7 a 8, água (20 mL), e secada com sulfato de magnésio. A evaporação de solvente sob pressão reduzida conferiu um óleo viscoso que solidificou mediante a permanência em temperatura ambiente, mp 54° C. A Análise HPLC mostrou isômero
20 mono-substituído (13%), isômero di-substituído (18%), isômero tri-substituído (19%), isômero tetra-substituído (32%) e isômero penta-substituído (11%). Além disso, 6% de produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no produto. O Tempo de Inibição de Oxidação medido pelo PDSC @ 16° C foi de 72 minutos em 0,25% em peso, 115 minutos em 0,50% em peso e 174 minutos em 0,75%
25 em peso, carregando.

EXEMPLO 2: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RAZÃO 1:2):

Um frasco de fundo redondo com três pescoços foi equipado com um funil de adição, agitador magnético, sonda de temperatura e um condensador. O tiofeno (0,1
30 mol, 8,4g) foi dissolvido em diclorometano (20 mL) e o ácido sulfúrico (3 mL de 80%)

foi adicionado em temperatura ambiente. Uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (0,2 mol, 50 g) em diclorometano (60 mL) foi adicionada em temperatura ambiente e em pequenos incrementos. Uma reação exotérmica ocorreu durante a adição do primeiro equivalente de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, porém
 5 foi amenizada quando a adição continuou. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente por 3h. A análise NMR mostrou a conversão completa dos materiais de partida. A fase ácida foi separada e a fase orgânica foi lavada com água (20 mL), diluída com hidróxido de sódio até o pH 7 a 8, água (20 mL) e secada com sulfato de magnésio. A evaporação de solvente sob pressão reduzida conferiu um óleo viscoso
 10 que se solidificou mediante a permanência em temperatura ambiente. O sólido não teve um ponto de fusão claro, mas se tornou fluido a 70° C. A Análise de HPLC mostrou isômero de mono-substituído (5%), isômero di-substituído (8%), isômero tri-substituído (13%), isômero tetra-substituído (40%), isômero penta-substituído (20%). Adicionalmente, 12% de produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no
 15 produto. O Tempo de Inibição de Oxidação medido pelo PDSC @ a 160° C, foi de 68 minutos em 0,25% em peso, 114 minutos em 0,50% em peso e 169 minutos em 0,75 % em peso, carregando.

EXEMPLO 3: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RAZÃO 1:2,4):

20 O mesmo procedimento do exemplo 1 foi usado, com exceção do uso de uma razão molar de 1:2,4 de tiofeno/2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol. Um produto sólido, mp 71°C, foi isolado. A Análise HPLC mostrou isômero mono-substituído (1%), isômero di-substituído (4%), isômero tri-substituído (20%), isômero tetra-substituído (59%), isômero penta-substituído (11%). Adicionalmente, 4% de produtos com ponte de
 25 metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no produto. O Tempo de Inibição de Oxidação medido pelo PDSC @ 16° C foi de 72 minutos em 0,25% em peso, 124 minutos em 0,50% em peso e 187 minutos em 0,75 % em peso, carregando.

EXEMPLO 4: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RAZÃO 1:3):

30 O mesmo procedimento do exemplo 1 foi usado, com exceção do uso de

uma razão molar de 1:3 de tiofeno/2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol. Um produto sólido, mp 53° C, foi isolado. A Análise HPLC mostrou isômero mono-substituído (3%), isômero di-substituído (5%), isômero tri-substituído (13%), isômero tetra-substituído (34%), isômero penta-substituído (28%). Adicionalmente, 13% dos produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no produto. O Tempo de Inibição de Oxidação medido pelo PDSC @ 160° C foi de 72 minutos em 0,25% em peso, 124 minutos em 0,50% em peso e 187 minutos em 0,75 % em peso, carregando.

EXEMPLO 5: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RAZÃO 1:2) EM TOLUENO:

Um frasco de fundo redondo com três pescoços foi equipado com um funil de adição, agitador magnético, sonda de temperatura e um condensador. O tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) foi dissolvido em tolueno (40 mL) e o ácido sulfúrico (6 mL de 80%) foi adicionado à temperatura ambiente. Uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (0,2 mol, 50 g) em tolueno (170 mL) foi adicionada a 5° C ao longo de 45 minutos. A mistura de reação foi aquecida a 110° C e foi refluxada por 3h. A análise NMR mostrou a conversão completa do material de partida. A fase ácida foi separada e a fase orgânica foi lavada com água (30 mL), diluída com hidróxido de sódio até o pH 7 a 8, água (30 mL) e secada com sulfato de magnésio. A evaporação de solvente sob pressão reduzida conferiu um óleo viscoso que se solidificou em temperatura ambiente. A Análise HPLC mostrou isômero mono-substituído (21%), isômero di-substituído (34%), isômero tri-substituído (25%), isômero tetra-substituído (9%), isômero penta-substituído (10%). Além disso, 10% de produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no produto. O Tempo de Inibição de Oxidação medido pelo PDSC @ 16° C foi de 84 minutos em 0,25 % em peso, 131 minutos em 0,50% em peso e 184 minutos em 0,75% em peso, carregando.

EXEMPLO 6: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RAZÃO 1:3) EM TOLUENO:

Um frasco de fundo redondo com três pescoços foi equipado com um funil de adição, agitador magnético, sonda de temperatura e um condensador. O tiofeno (0,1 mol, 8,4 g) foi dissolvido em tolueno (40 mL) e o ácido sulfúrico (6 mL de 80%) foi

adicionado à temperatura ambiente. Uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (0,3 mol, 75 g) em tolueno (230 mL) foi adicionada a 50° C ao longo de uma hora. A mistura de reação foi aquecida a 110° C e foi refluxada por 3h. A análise NMR mostrou a conversão completa do material de partida. A fase ácida foi separada e a fase orgânica
 5 foi lavada com água (30 mL), diluída com hidróxido de sódio até o pH 7 a 8, água (30 mL) e secada com sulfato de magnésio. A evaporação de solvente sob pressão reduzida conferiu um óleo viscoso que se solidificou mediante a permanência em temperatura ambiente. A Análise de HPLC mostrou isômero mono-substituído (7%), isômero di-substituído (21%), isômero tri-substituído (29%), isômero tetra-substituído (19%), isômero
 10 penta-substituído (4%). Adicionalmente, 16% dos produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no produto.

EXEMPLO 7: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (SEM SOLVENTE):

Uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (5 g) em tiofeno (20
 15 mL) foi adicionada a uma mistura agitada de ácido sulfúrico (0,5 mL de 80%) e tiofeno (10 mL) em temperatura ambiente. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente da noite para o dia. A análise NMR mostrou a conversão completa do material de partida. A fase ácida foi removida e a mistura de reação crua foi diluída com diclorometano (20 mL), lavada com água (10 mL) e secada com sulfato de magnésio. O
 20 solvente foi removido pela pressão do aspirador seguida pela destilação do excesso de tiofeno a 1-2 mmHg e 60° C. O produto foi um óleo laranja em temperatura ambiente. A análise HPLC mostrou produto mono-substituído (91%) e produto di-substituído (2%). Além disso, 6% de produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no.

25 EXEMPLO 8: TIOFENO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (SEM SOLVENTE COM CATALISADOR AMBERLYST®):

Para uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (15 g) em tiofeno (50 mL) foi adicionado Amberlyst® 35 e a mistura resultante foi refluxada por 23h. A análise NMR mostrou conversão completa do material de partida. Após o resfriamento à
 30 temperatura ambiente, a mistura de reação foi filtrada e concentrada conforme descrito no

exemplo 7. A análise HPLC do óleo resultante mostrou produto mono-substituído (70%), produto di-substituído (21%) e produto tri-substituído (3%). Além disso, 6% de produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no produto. O Tempo de Inibição de Oxidação medido pelo PDSC @ 160° C foi de 87 minutos em 0,25 % em peso, 119 minutos em 0,50% em peso e 157 minutos em 0,75 % em peso, carregando.

EXEMPLO 9: FURANO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (RAZÃO 1:3):

Um frasco de fundo redondo com três pescoços foi equipado com um funil de adição, agitador magnético, sonda de temperatura e um condensador. Uma solução de furano (0,1 mol, 6,8 g) em diclorometano (20 mL) foi adicionada a uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (0,3 mol, 75 g) em diclorometano (200 mL) e ácido sulfúrico (3 mL de 80%) em temperatura ambiente ao longo de cerca de 10 minutos. A mistura de reação foi primeiramente agitada em temperatura ambiente da noite para o dia e refluxada por 4h. A análise NMR mostrou a conversão completa do material de partida. A fase ácida foi separada e a fase orgânica foi lavada com água (30 mL), diluída com hidróxido de sódio até o pH 7 a 8, água (30 mL) e secada com sulfato de magnésio. A evaporação do solvente sob pressão reduzida conferiu um óleo viscoso que se solidificou mediante a permanência em temperatura ambiente. A análise HPLC mostrou isômero mono-substituído (3%) e isômero di-substituído (15%). Adicionalmente, cerca de 80% de produtos com ponte de metileno e outros materiais oligoméricos foram identificados no produto. O Tempo de Inibição de Oxidação medido pelo PDSC @ 160° C foi de 57 minutos em 0,25% em peso, 69 minutos em 0,50% em peso e 78 minutos em 0,75% em peso, carregando.

EXEMPLO 10: FURANO E 2,6-DI-TERT-BUTIL-4-METOXIMETILFENOL (SEM SOLVENTE):

Um frasco de fundo redondo com três pescoços foi equipado com um funil de adição, agitador magnético, sonda de temperatura e um condensador. Uma solução de 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol (25 g) em furano (100 mL) foi adicionado em uma mistura agitada de furano (50 mL) e o ácido sulfúrico (5 mL de 80%) em 15 minutos. A

5 mistura de reação foi agitada a temperatura ambiente por 3h. Então, foi filtrada através de um pequeno leito de Celite e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo oleoso foi dissolvido em hexanos (60 mL) e a solução resultante foi lavada com água (30 mL), diluída com hidróxido de sódio até o pH 7 a 8, água (30 mL) e secada com sulfato de magnésio. A evaporação do solvente sob pressão reduzida conferiu um óleo viscoso que se solidificou mediante a permanência em temperatura ambiente. A Análise HPLC mostrou isômero mono-substituído como o principal produto (91%). O Tempo de Inibição de Oxidação carregando medido pelo PDSC @ 160° C foi de 53 minutos em 0,25% em peso, 63 minutos em 0,50% em peso e 69 minutos em 0,75% em peso.

REIVINDICAÇÕES

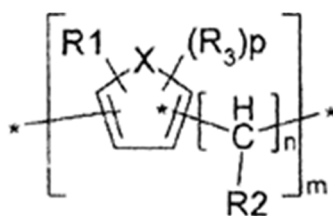
1. Produto de reação macromolecular, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende (a) um ou mais i) compostos heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; ii) compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; iii) compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; iv) compostos heterocíclicos substituídos por quatro grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; e v) compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; e (b) um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno substituídos por um ou mais grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, sendo que o dito produto de reação macromolecular é líquido em temperaturas ambientes ou um sólido que se funde a menos de 100° C e é capaz de ser dissolvido em solventes de hidrocarboneto líquido.

2. Produto de reação macromolecular de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende i) menos de 10% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; ii) menos de 25% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; iii) mais que 15% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; e mais que 40% em peso de ao menos um de iv) um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por quatro grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, v) um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil ou combinações de iv) e v); e (b) um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno substituídos por um ou mais grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, sendo todas as % em peso são com base no peso total do produto de reação macromolecular e o dito produto de reação macromolecular é líquido em

temperatura ambiente ou sólido que se funde a menos de 100° C.

3. Produto de reação macromolecular, de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADO pelo fato de que o dito produto de reação macromolecular compreende (a) i) menos de 5% em peso, de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, ii) menos de 15% em peso, de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-dihidrocarbíl-4-hidroxibenzil; iii) na faixa de 15% em peso a 40% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-dihidrocarbíl-4-hidroxibenzil; iv) na faixa de 10% em peso a 70% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por quatro grupos 3,5-dihidrocarbíl-4-hidroxibenzil; v) na faixa de 5% em peso a 45 % em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil; e (b) na faixa de 1% em peso a 15 % em peso de um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno substituídos por um ou mais grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil, sendo que todas as % em peso são com base no peso total do produto de reação macromolecular.

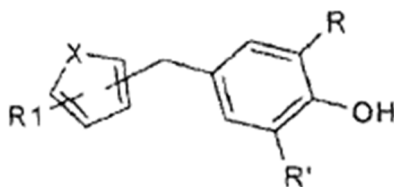
4. Produto de reação macromolecular, de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADO pelo fato de que o dito produto de reação macromolecular compreende um ou mais compostos representados pela seguinte fórmula geral Fórmula 1:



sendo que X é enxofre, oxigênio ou nitrogênio, R₂ é H ou hidrocarbíl, R₃ é 3,5-dihidrocarbíl-4-hidroxibenzil, R₁ é H ou hidrocarbíl, n é um número

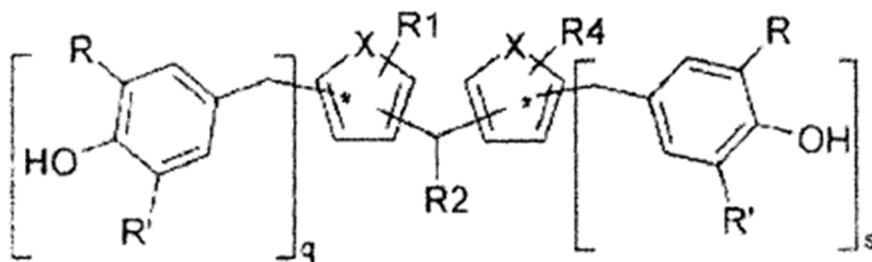
inteiro na faixa de 0 a 1, p é um número inteiro na faixa de 1 a 10 e m é 1 quando $n = 0$ e m é um número inteiro na faixa de 2 a 10 quando $n = 1$.

5. Produto de reação macromolecular, de acordo com a reivindicação 4, CARACTERIZADO pelo fato de que p é 1 e o dito produto de reação macromolecular compreende um ou mais compostos representados pela fórmula geral, Fórmula III:



sendo que X é enxofre, oxigênio ou nitrogênio, R_1 é H ou hidrocarbíl, R' é H ou hidrocarbíl e R é H ou hidrocarbíl.

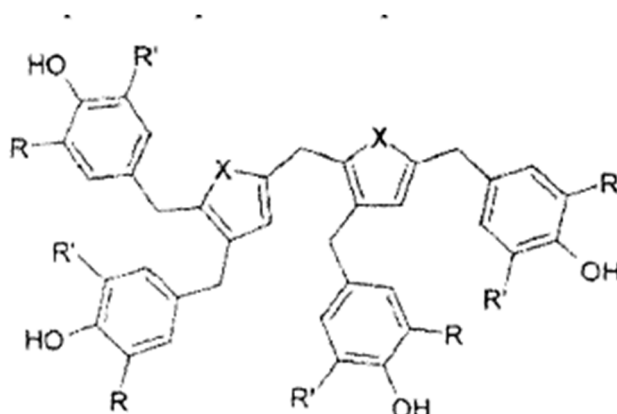
6. Produto de reação macromolecular, de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADO pelo fato de que o dito produto de reação macromolecular compreende um ou mais compostos representados pela seguinte fórmula geral, Fórmula IV:



sendo que cada X é independentemente enxofre, oxigênio ou nitrogênio; cada R, R' , R_1 , R_2 e R_4 é independentemente hidrogênio ou hidrocarbíl; q e s são números inteiros e $q + s = p$, sendo que p é um número inteiro na faixa de 1 a 10.

7. Produto de reação macromolecular, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de que o dito produto de

reação macromolecular compreende um ou mais compostos representados pela Fórmula V:



sendo que cada X é independentemente, enxofre, oxigênio ou nitrogênio; e cada R e R' são independentemente hidrogênio ou hidrocarbíl.

8. Produto de reação macromolecular, de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADO pelo fato de que R_1 é H, $n = 0$, $m = 1$ e $p = 1$.

9. Produto de reação macromolecular, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que os ditos um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno substituídos por um ou mais grupos 3,5-di- hidrocarbíl-4- hidroxibenzil são representados pela Fórmula IV, Fórmula V ou Fórmula V e Formula V.

10. Composição, CARACTERIZADA pelo fato de que compreende:

a) um ou mais materiais orgânicos que são suscetíveis à oxidação na presença de ar ou oxigênio selecionado de ao menos um óleo de viscosidade lubrificante selecionado a partir de óleos minerais do Grupo I, II e III, poli-alfa-olefinas, ésteres sintéticos, óleos derivados de gás a líquido, bio-óleos, óleos para motores de combustão interna, lubrificantes marítimos e ferroviários, óleos para motores de gás natural, óleo para turbina a gás, óleos para turbina a vapor, óleos para turbina de aviação, óleos de oxidação e ferrugem, fluidos hidráulicos, fluidos compressores, óleos deslizantes,

óleos de arrefecimento, fluidos de transmissão automática e manual, óleos para engrenagem e graxas;

b) um produto antioxidante contendo:

i) menos de 10 % em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por um grupo 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil;

ii) menos de 20% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por dois grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil;

iii) na faixa de 15% em peso a 40% em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por três grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil grupos;

iv) na faixa de 10% em peso a 70 % em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por quatro grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil;

v) na faixa de 5% em peso a 45 % em peso de um ou mais compostos heterocíclicos substituídos por cinco grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil;

vi) na faixa de 1% em peso a 15 % em peso de um ou mais compostos heterocíclicos com ponte de metileno substituídos por um ou mais grupos 3,5-di-hidrocarbíl-4-hidroxibenzil,

sendo que todas as % em peso são com base no peso total do produto de reação macromolecular e

c) um ou mais dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de pressão extrema, inibidores de corrosão, inibidores de ferrugem, modificadores de fricção, desativadores de metal, agentes lubrificantes, depressores do ponto de fluidez, agentes antidetonantes, agentes anticongelamento, modificadores do índice de viscosidade, emulsificadores, demulsificadores, agentes de entumescimento de vedação, agentes solubilizantes, agentes antiespumantes e outros antioxidantes ou

estabilizantes, diluentes, solventes, fluidos portadores, dialquila ditiofosfato de zinco, ao menos um antioxidante fenólico impedido convencional, ao menos um antioxidante de difenilamina alquilada convencional, ao menos um composto de organomolibdênio, ao menos uma difenilamina alquilada e ao menos um composto de organomolibdênio, ao menos um aditivo de extrema pressão ou antidesgaste isento de fósforo, ao menos um dispersante contendo molibdênio ou contendo boro, ao menos um composto de organoboro, ao menos um composto de organoboro e ao menos uma difenilamina alquilada convencional, ao menos um antioxidante sulfurizado, aditivo de EP (extrema pressão) ou aditivo antidesgaste, ao menos uma difenilamina alquilada convencional junto com ao menos um (i) antioxidante sulfurizado, (ii) aditivo de EP, (iii) aditivo antidesgaste e (iv) composto de organoboro.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 10, CARACTERIZADA pelo fato de que o dito produto antioxidante compreende um ou mais compostos representados pela Fórmula I, sendo que X é enxofre, oxigênio ou nitrogênio, R_2 é H ou hidrocarbíl, R_3 é 3,5-dihidrocarbíl-4-hidroxibenzil, R_1 é H ou hidrocarbíl, n é um número inteiro na faixa de 0 a 1, p é um número inteiro na faixa de 1 a 10 e m é 1 quando n = 0 e m é um número inteiro na faixa de 2 a 10 quando n = 1.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADA pelo fato de que p é 1 e o dito produto antioxidante compreende um ou mais compostos representados pela Fórmula III, sendo que X é enxofre, oxigênio ou nitrogênio, R_1 é H ou hidrocarbíl, R' é H ou hidrocarbíl e R é H ou hidrocarbíl.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 10, CARACTERIZADA pelo fato de que o dito produto antioxidante compreende um ou mais compostos representados pela Fórmula IV, sendo que cada X é independentemente enxofre, oxigênio ou nitrogênio; cada R,

R' , R_1 , R_2 e R_4 é independentemente hidrogênio ou hidrocarbíl; q e s são números inteiros e $q + s = p$, sendo que p é um número inteiro na faixa de 1 a 10.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 13, CARACTERIZADA pelo fato de que o dito produto antioxidante compreende um ou mais compostos representados pela Fórmula V, sendo que cada X é independentemente enxofre, oxigênio ou nitrogênio; e cada R e R' é independentemente hidrogênio ou hidrocarbíl.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 10, CARACTERIZADA pelo fato de que b) e c) são mesclados com ao menos um ou mais óleos como um concentrado, sendo que o dito concentrado contém na faixa de 5 a 95% em peso de a) e um óleo diluente.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADA pelo fato de que R_1 é H, $n = 0$, $m = 1$ e $p = 1$.