

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 576**

51 Int. Cl.:

C10M 133/12 (2006.01)

C07C 211/58 (2006.01)

C09K 15/18 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2022 PCT/US2022/025269**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2022 WO2225870**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2022 E 22726850 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2025 EP 4326842**

54 Título: **Composiciones líquidas de N-fenil-a-naftilamina mono-alquilada y métodos de fabricación de las mismas**

30 Prioridad:

21.04.2021 US 202163177673 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.04.2025

73 Titular/es:

**LANXESS CORPORATION (100.00%)
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, HUIYUAN;
MIGDAL, CYRIL;
DINICOLA, KEVIN y
ROWLAND, ROBERT, G.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 010 576 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones líquidas de N-fenil- α -naftilamina mono-alkilada y métodos de fabricación de las mismas

- 5 Determinadas N-fenil- α -naftilaminas alkiladas son bien conocidas como antioxidantes para una diversidad de combustibles y lubricantes, tales como aceites minerales y aceites sintéticos. Por ejemplo, la N-p-t-octil-fenil- α -naftilamina derivada de la alkilación catalítica de N-fenil- α -naftilamina (PANA) con diisobutileno es un antioxidante disponible en el mercado en forma de polvo cristalino. La preparación de α - o β -PANA p-octilada mediante alkilación catalítica de PANA con diisobutileno se describe en la Patente de los EE.UU. N.º 3.414.618. El producto está en forma
- 10 sólida, ya que es necesaria la recristalización en un disolvente para obtener el producto con alta pureza y en forma de un sólido con poco polvo, como se describe adicionalmente en la Publicación de patente internacional N.º WO 2010/017030 A1. En comparación con los aditivos líquidos, los aditivos en forma sólida son menos deseables, ya que normalmente requieren un procesamiento adicional y medidas de seguridad en el uso y sufren inconvenientes y eficiencias reducidas con respecto al almacenamiento y la manipulación.
- 15 El documento GB 1.552.720 reconoció las ventajas de los antioxidantes en forma líquida y desveló la preparación de composiciones líquidas de PANA mono p-alkilada haciendo reaccionar α - o β -PANA con trímero de propileno, que es una mezcla compleja de isómeros de alquenos ramificados, isómeros predominantemente ramificados de noneno, derivados de la oligomerización del propileno. A diferencia de la PANA alkilada monoterciaria descrita en la Patente de los EE.UU. N.º 3.414.618, la α - o β -PANA nonilada desvelada en el documento GB 1.552.720 contenía sustituyentes nonilo ramificados con una diversidad de configuraciones, incluyendo muchos grupos nonilo asimétricos, que el documento GB 1.552.720 describe como que impiden la cristalización del producto.
- 20 La Patente de los EE.UU. N.º 4.770.802 desvela la preparación de composiciones líquidas de α -PANA mono p-alkilada haciendo reaccionar PANA con tetrámero de propileno y pentámero de propileno. La patente describe que las composiciones de PANA alkilada resultantes tienen una menor tendencia a formar lodos en comparación con la PANA alkilada con dímeros o trímeros de propileno o isobutileno debido a la solubilidad mejorada de las sustancias de degradación formadas por oxidación en aceites lubricantes.
- 25 La Publicación de patente internacional N.º WO 01/23343 A reconoció que la PANA mono p-alkilada es un antioxidante útil en lubricantes sintéticos de éster, y además es una de las dos materias primas clave para fabricar un antioxidante de amina oligomérica tal como Vanlube® 9317, mientras que la PANA dialkilada, no. La publicación desvela un método de fabricación de composiciones de fenilnaftilamina alkilada alkilando fenilamina no alkilada con olefina en presencia de catalizador de arcilla. Las composiciones de difenilamina alkilada contienen no más del
- 30 5 % en peso de PANA no alkilada y no más del 5 % en peso de PANA polialkilada. En un ejemplo particular (ejemplo 3), la publicación de patente describe la preparación de una PANA alkilada líquida que contiene el 2 % de PANA y el >95 % de mononil PANA, según se determina mediante cromatografía de gases. Se realizó un experimento comparativo repitiendo el procedimiento desvelado en la publicación de patente y el ensayo más alto de mononil PANA logrado fue del 91 %.
- 35 Como se explica y se demuestra en el presente documento, las alkilaciones conocidas de PANA con oligómeros de propileno, tales como las desveladas en los documentos US 4.770.802 y GB 1.552.720, dan como resultado composiciones con concentraciones considerablemente más bajas de PANA monoalkilada, concentraciones más altas de PANA dialkilada y concentraciones más altas de PANA residual sin reaccionar, en comparación con la alkilación catalítica de PANA con diisobutileno. Normalmente, estas alkilaciones conocidas de PANA con oligómeros de propileno dan como resultado mezclas de productos que contienen menos del 93 % en peso de PANA monoalkilada cuando se usan trímeros de propileno y menos del 90 % en peso de PANA monoalkilada cuando se usan tetrámeros de propileno. De manera correspondiente, más del 4 % en peso (con frecuencia más del 5 % en peso) de PANA dialkilada, más del 2 % en peso de PANA residual sin sustituir cuando se usa trímero de propileno, y más del 5 % en peso de PANA residual sin sustituir cuando se usa tetrámero de propileno, basándose en el peso total de PANA sin sustituir y sustituida. Por el contrario, composiciones derivadas de la alkilación de PANA con diisobutileno, desveladas en el documento WO 2010/017030 A, contienen el ≥ 95 % en peso de mono-octil α -PANA y no más del 2 % en peso de PANA sin sustituir (con frecuencia menos del 1 % en peso).
- 40 La PANA sin sustituir ha sido objeto de un mayor escrutinio medioambiental y de seguridad. Adicionalmente, la PANA es un sólido, tiene baja solubilidad en muchos aceites base de uso común y tiende a formar lodos cuando se oxida. Existe una necesidad insatisfecha en la industria de producir productos de α -PANA alkilada en forma líquida con niveles reducidos de PANA sin sustituir. Por otro lado, de acuerdo con la presente divulgación, también es deseable producir composiciones de α -PANA alkilada en forma líquida que contengan proporciones más altas de α -PANA monoalkilada (y proporciones más bajas de α -PANA dialkilada) en comparación con las composiciones líquidas de α -PANA alkilada conocidas en la técnica para aumentar o maximizar el rendimiento antioxidante.
- 45 Las composiciones y métodos de fabricación de la presente divulgación satisfacen estas necesidades, superando las limitaciones analizadas anteriormente en la técnica. En particular, la composición de N-fenil- α -naftilamina alkilada de la presente divulgación contiene al menos el 95 % en peso (con frecuencia más del 97 % en peso) de una mezcla de PANA monoalkilada y menos del 1 % en peso (con frecuencia menos del 0,7 % en peso) de PANA sin sustituir,
- 50
- 55
- 60
- 65

basándose en el peso total de PANA sin sustituir y sustituida en la composición. Esta concentración más alta de PANA monoalquilada en la composición (es decir, proporciones reducidas tanto de PANA sin sustituir como de PANA sobrealquilada, particularmente PANA dialquilada, en la composición) evita los efectos indeseables de concentraciones más altas de PANA sin sustituir aumentando o maximizando al mismo tiempo el rendimiento antioxidante de la composición atribuido a la proporción reducida de PANA dialquilada. Además, la alta concentración de PANA monoalquilada deseable en la composición desvelada en el presente documento es similar a los niveles altos de pureza de la PANA mono-*p-t*-ocilada cristalina disponible en el mercado; no obstante, de manera importante, la composición de la presente divulgación es ventajosamente un líquido a temperatura ambiente.

Las composiciones líquidas de PANA alquilada de la presente divulgación pueden prepararse como se describe en el presente documento mediante alquilación catalítica de PANA con dos materiales alquilantes de olefinas diferentes, en concreto, una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, seguido de al menos una segunda olefina como se describe en el presente documento, tal como diisobutileno y/o α -metilestireno. La proporción de PANA sin sustituir alquilada en primer lugar por los oligómeros de propileno y la cantidad de PANA sin sustituir residual que se alquila por la segunda olefina se controlan de manera que la composición de PANA alquilada resultante contenga, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, al menos el 95 % en peso de una mezcla de PANA monoalquilada y menos del 1 % en peso de PANA sin sustituir, y es un líquido a temperatura ambiente. Como se detalla adicionalmente en el presente documento, generar en la primera reacción de alquilación una cantidad apropiada de PANA alquilada con trímero, tetrámero y/o pentámero de propileno, estabilizará la mezcla de producto final última en forma líquida sin generar niveles altos no deseados de PANA sobrealquilada (particularmente dialquilada). En la segunda reacción de alquilación, alquilar la PANA residual sin reaccionar con al menos una segunda olefina como se describe en el presente documento convertirá selectivamente dicha PANA residual en PANA monoalquilada, dando como resultado niveles bajos tanto de PANA sin sustituir como de PANA sobrealquilada (particularmente dialquilada) en la mezcla de producto, según se desea en la presente divulgación.

Descripción detallada

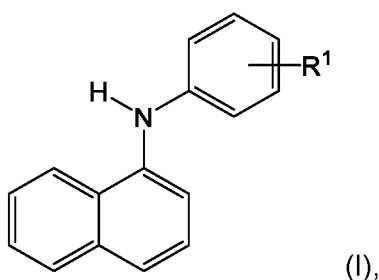
A lo largo de la presente solicitud, "un" o "una" significa uno o más de uno a menos que se indique otra cosa.

Para los fines de la presente divulgación, PANA "monoalquilada" se refiere a la sustitución monoalquilo en el anillo de fenilo de la PANA (es decir, N-alquil-fenil- α -naftilamina).

En un aspecto, la presente divulgación se refiere a una composición de PANA alquilada que comprende:

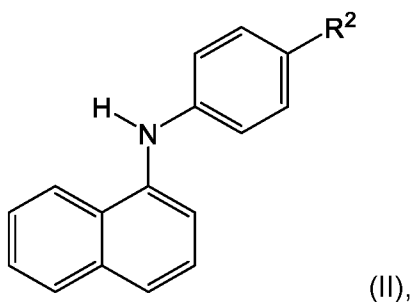
al menos el 95 % en peso, por ejemplo, al menos el 97 % en peso o al menos el 98 % en peso, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, de una mezcla de

- (a) una mezcla isomérica de PANA monoalquilada representada por la fórmula I



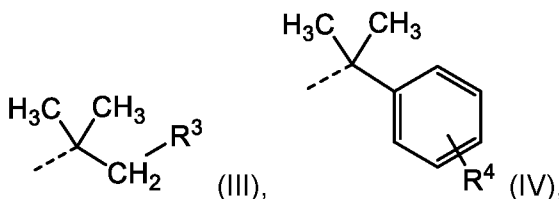
donde R¹ representa alquilo ramificado derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, y

- (b) al menos una PANA monoalquilada representada por la fórmula II



donde R² es un grupo de fórmula III no derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, o es un grupo de fórmula IV,

5



donde R³ es un alquilo C₁₋₁₂ (por ejemplo, alquilo C₁₋₈ o alquilo C₁₋₄) de cadena lineal o ramificado, y R⁴ es H o un alquilo C₁₋₁₂ (por ejemplo, alquilo C₁₋₈ o alquilo C₁₋₄) de cadena lineal o ramificado; y

10

menos del 1 % en peso, por ejemplo, menos del 0,7 % en peso, de PANA sin sustituir, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, en donde la composición es un líquido a temperatura ambiente.

15

En muchas realizaciones, tanto como el 97 % en peso o superior, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, es una mezcla de los componentes (a) y (b) anteriores.

20

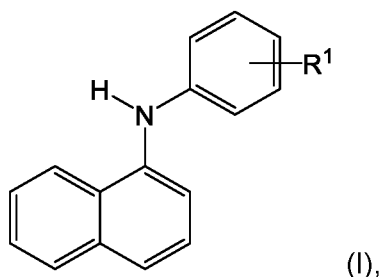
Con frecuencia, la PANA sin sustituir está presente en la composición en no más del 0,7 % en peso, por ejemplo, no más del 0,6 % en peso, no más del 0,5 % en peso, basándose en el peso total de PANA sin sustituir y sustituida en la composición.

25

Normalmente, no más del 4 % en peso, por ejemplo, menos del 3 % en peso, no más del 2 % en peso o no más del 1 % en peso, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, es PANA sobrealquilada, particularmente PANA dialquilada.

30

Como se ha descrito anteriormente, el componente (a) es una mezcla isomérica de PANA monoalquilada representada por la fórmula I



35

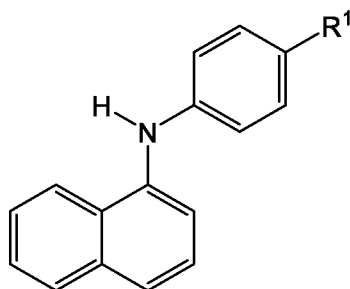
donde R¹ representa alquilo ramificado derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno.

40

Como se entiende en la técnica y como se usa en el presente documento, cada uno de "trímero de propileno", "tetrámero de propileno" y "pentámero de propileno" es una mezcla compleja de isómeros de alquenos ramificados derivados de la oligomerización del propileno. El trímero, el tetrámero y el pentámero de propileno están enriquecidos en isómeros C₉, C₁₂ y C₁₅, respectivamente. Como se entenderá en el campo, determinadas cantidades de otras longitudes de cadena de carbono pueden estar presentes además de los isómeros C₉ (tales como C₈ y C₁₀) en el caso del trímero de propileno, además de los isómeros C₁₂ (tales como C₁₁ y C₁₃) en el caso del tetrámero de propileno, y además de los isómeros C₁₅ (tales como C₁₄ y C₁₆) en el caso del pentámero de propileno. Se conocen trímeros, tetrámeros y pentámeros de propileno adecuados para la presente divulgación y están disponibles en el mercado o

pueden prepararse mediante métodos de oligomerización conocidos. Con frecuencia, al menos el 60 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 80 % en peso o superior de los oligómeros de propileno serán isómeros C₉ (en el caso del trímero de propileno), isómeros C₁₂ (en el caso del tetrámero de propileno) o isómeros C₁₅ (en el caso del pentámero de propileno).

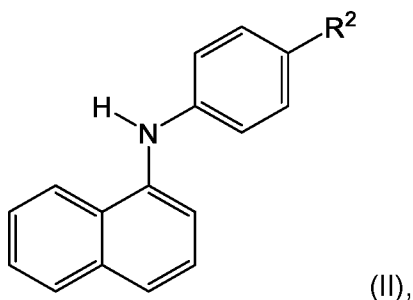
5 Se cree que sustancialmente todos los R¹ en la mezcla isomérica de PANA monoalquilada representada por la fórmula I (por ejemplo, al menos el 97 %, el 98 % o más en peso de la mezcla isomérica) está en la posición para del anillo de fenilo unido al nitrógeno de la siguiente manera:



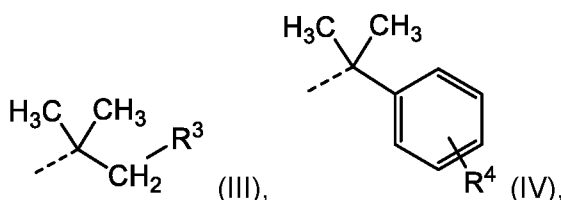
10 En muchas realizaciones, R¹ en la fórmula I representa alquilo ramificado derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno y tetrámero de propileno. Con frecuencia, la mezcla de isómeros de alqueno es tetrámero de propileno.

15 Por sí mismo, el componente (a), que es una mezcla isomérica de PANA monoalquilada representada por la fórmula I, es un líquido a temperatura ambiente. Esto se atribuye a la naturaleza isomérica de los sustituyentes alquilo ramificados en la mezcla que tienen una diversidad de configuraciones, muchas de las cuales son asimétricas.

20 El componente (b), como se ha descrito anteriormente, es al menos una N-fenil- α -naftilamina monoalquilada representada por la fórmula II



25 donde R² es un grupo de fórmula III no derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, o es un grupo de fórmula IV,



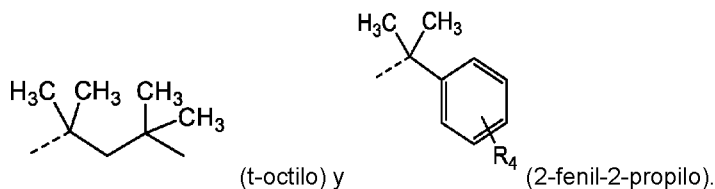
30 donde R³ es un alquilo C₁₋₁₂ (por ejemplo, alquilo C₁₋₈ o alquilo C₁₋₄) de cadena lineal o ramificado y R⁴ es H o un alquilo C₁₋₁₂ (por ejemplo, alquilo C₁₋₈ o alquilo C₁₋₄) de cadena lineal o ramificado.

Con frecuencia, R³ se elige de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o t-butilo. En muchas realizaciones, R³ es t-butilo.

35 Con frecuencia, R⁴ se elige de H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o t-butilo. En muchas

realizaciones, R^4 se elige de H y metilo. Con frecuencia, R^4 es H.

En muchas realizaciones, R^2 se elige de



Por ejemplo, R^2 , con frecuencia, es predominantemente t-octilo, es decir, R^2 es t-octilo en más del 50 % en peso, tal como el 60 % o más, el 70 % o más, el 80 % o más, el 90 % o más, el 95 % o más, el 98 % o más o superior, en peso, de la PANA monoalquilada del componente (b).

Por sí mismo, el componente (b) es normalmente un sólido a temperatura ambiente.

En determinadas realizaciones, R^1 en la fórmula I representa alquilo ramificado derivado de trímero de propileno y/o tetrámero de propileno, y R^2 en la fórmula II se elige de t-octilo y 2-fenil-2-propilo, tal como donde R^2 es predominantemente t-octilo.

La relación en peso del componente (a) al componente (b) en la mezcla se elige de manera que la composición de PANA alquilada sea un líquido a temperatura ambiente. Para los fines de la presente divulgación, "temperatura ambiente" significa una temperatura que varía de 20 a 25 °C. Como se usa en el presente documento con respecto a la composición de PANA alquilada desvelada en el presente documento, el término "líquido" se refiere a una forma física líquida que permanece en forma líquida después de al menos 30 días de almacenamiento a temperatura ambiente. Normalmente, la composición de PANA alquilada de la presente divulgación permanece en forma líquida a temperatura ambiente durante no menos de 60 días, con frecuencia no menos de 90 días, tal como no menos de 180 días, no menos de 270 días o no menos de dos años. Normalmente, la composición de PANA alquilada permanece en forma líquida en un amplio intervalo de temperaturas, por ejemplo, tan bajas como 10 °C, 5 °C, 0 °C o inferiores, tales como de 0 °C, de 5 °C o de 10 °C a 60 °C.

La relación en peso del componente (b) al componente (a) en la composición de PANA alquilada de la presente divulgación puede ajustarse para optimizar las propiedades del líquido y el rendimiento (particularmente el control de la oxidación) de la composición. Por ejemplo, la relación puede optimizarse para conseguir una composición líquida deseada manteniendo o maximizando al mismo tiempo un contenido alto de nitrógeno (% de N en peso) en la composición de PANA alquilada para un control óptimo de la oxidación. En general, una relación optimizada del componente (b) al componente (a) en la composición depende de las químicas particulares de las fórmulas I y II. Normalmente, el componente (b) no constituye más que una pequeña mayoría en peso con respecto al componente (a). En muchas realizaciones, la proporción en peso del componente (b) es aproximadamente igual o inferior a la proporción en peso del componente (a) en la mezcla. Por ejemplo, en muchas realizaciones, la relación en peso de la PANA monoalquilada representada por la fórmula II (es decir, el componente (b)) a la mezcla isomérica de PANA monoalquilada representada por la fórmula I (es decir, el componente (a)) es de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 0,15:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 0,15:1, tal como de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 0,25:1, de aproximadamente 0,85:1 a aproximadamente 0,25:1 o de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 0,4:1.

En determinadas realizaciones, R^1 en la fórmula I representa alquilo ramificado derivado de tetrámero de propileno, R^2 en la fórmula II se elige de t-octilo y 2-fenil-2-propilo (por ejemplo, R^2 es t-octilo) y la relación en peso de la PANA monoalquilada representada por la fórmula II (es decir, el componente (b)) a la mezcla isomérica de PANA monoalquilada representada por la fórmula I (es decir, el componente (a)) es de aproximadamente 0,85:1 a aproximadamente 0,25:1, tal como de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 0,4:1.

Las composiciones de PANA alquilada de la presente divulgación normalmente tienen una viscosidad cinemática de acuerdo con la norma ASTM D 445 de menos de 60 cSt a 100 °C, en particular, con frecuencia menos de 50 cSt, menos de 40 cSt o menos de 30 cSt a 100 °C.

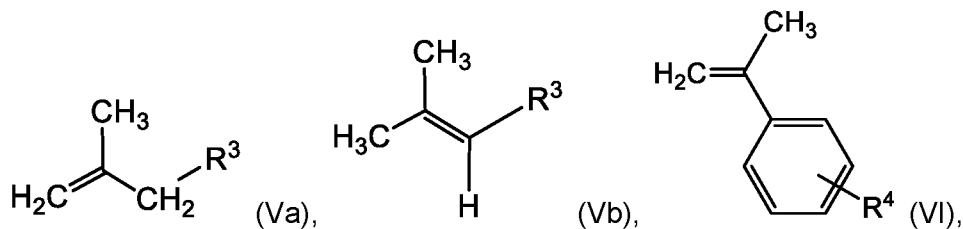
En el presente documento también se desvelan procesos para producir la composición de PANA alquilada de la presente divulgación.

En un aspecto, un proceso para producir una composición de PANA alquilada comprende:

(i) hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende PANA sin sustituir, una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, y un catalizador de alquilación ácido para formar una mezcla de reacción intermedia que comprende una mezcla isomérica de PANA

monoalquilada y PANA residual sin sustituir, y

(ii) añadir al menos una segunda olefina elegida de olefinas de las fórmulas Va, Vb y VI



donde R³ es un alquilo C₁₋₁₂ (por ejemplo, alquilo C₁₋₈ o alquilo C₁₋₄) de cadena lineal o ramificado y R⁴ es H o un alquilo C₁₋₁₂ (por ejemplo, alquilo C₁₋₈ o alquilo C₁₋₄) de cadena lineal o ramificado, a la mezcla de reacción intermedia y hacer reaccionar la mezcla de reacción intermedia en presencia de un catalizador de alquilación ácido para producir una composición de PANA alquilada, en donde la proporción de PANA sin sustituir en la mezcla de reacción que se alquila por la mezcla de isómeros de alqueno en la etapa (i) y la cantidad de PANA sin sustituir residual que se alquila por la segunda olefina en la etapa (ii) se controlan de manera que la composición de PANA alquilada resultante:

15 (1) contiene al menos el 95 % en peso, por ejemplo, al menos el 97 % en peso o al menos el 98 % en peso, de una mezcla de PANA monoalquilada, basándose en el peso total de PANA sin sustituir y sustituida en la composición, y

(2) contiene menos del 1 % en peso, por ejemplo, menos del 0,7 % en peso o menos del 0,5 % en peso, de PANA sin sustituir, basándose en el peso total de PANA sin sustituir y sustituida en la composición, y

20 (3) es un líquido a temperatura ambiente.

Como se ha descrito anteriormente, en muchas realizaciones, tanto como el 97 % en peso, el 98 % en peso o superior, de la composición de PANA alquilada resultante, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, es una mezcla de PANA monoalquilada.

Con frecuencia, la PANA sin sustituir está presente en la composición resultante en no más del 1 % en peso, por ejemplo, no más del 0,7 % en peso, no más del 0,6 % en peso o no más del 0,5 % en peso, basándose en el peso total de PANA sin sustituir y sustituida en la composición.

30 Normalmente, no más del 4 % en peso, por ejemplo, menos del 3 % en peso, no más del 2 % en peso de la composición resultante, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, son PANA sobrealquiladas, particularmente PANA dialquiladas.

35 Las reacciones de alquilación de las etapas (i) y (ii) anteriores son reacciones de tipo Friedel-Crafts catalizadas por un catalizador ácido. No es necesario que los catalizadores de alquilación ácidos utilizados en las etapas (i) y (ii) sean iguales, pero con frecuencia lo son. La presente divulgación no se limita a ningún tipo particular de catalizador de alquilación ácido y en la técnica se conoce una amplia diversidad de dichos catalizadores para reacciones de tipo Friedel-Crafts, incluyendo mezclas de dichos catalizadores. Por ejemplo, los catalizadores adecuados incluyen arcillas ácidas y haluros metálicos, tales como AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃, SnCl₄, TiCl₃ y similares. Preferentemente, el proceso usa un catalizador de arcilla ácida. Se espera que los catalizadores de arcilla ácida faciliten preferentemente la formación de PANA monoalquilada con las ventajas adicionales de la producción de un producto poco coloreado y de fácil retirada. Preferentemente, el catalizador de arcilla ácida es una montmorillonita activada con ácido.

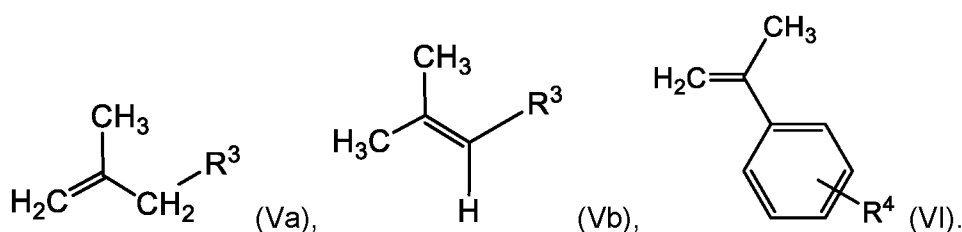
45 Los ejemplos de arcillas ácidas adecuadas incluyen arcillas activadas con ácido a base de bentonita, tales como F-20X, F-24X y F-25X de EP Engineered Clays, y Tonsil® de Clariant, y filosilicatos activados con ácido, por ejemplo, los disponibles en el mercado con el nombre Fulcat® de la división BYK de ALTANA, tales como Fulcat®-22 B, -22F y -435.

50 En la etapa (i), una mezcla de reacción que comprende PANA sin sustituir, una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, y un catalizador de alquilación ácido, se hace reaccionar para formar una mezcla de reacción intermedia que comprende una mezcla isomérica de PANA monoalquiladas y PANA sin sustituir residual. La mezcla de isómeros de alqueno en la mezcla de reacción puede ser trímero de propileno, tetrámero de propileno, pentámero de propileno o cualquier combinación de los mismos, como se describe en el presente documento. En muchas realizaciones, la mezcla de isómeros de alqueno se elige de trímero de propileno y tetrámero de propileno. Con frecuencia, la mezcla de isómeros de alqueno es tetrámero de propileno.

La mezcla isomérica de PANA monoalquilada formada en la mezcla de reacción intermedia está representada por la

fórmula I, como se describe en el presente documento para el componente (a). Como se describe en mayor detalle a continuación, solamente una porción de la PANA sin sustituir en la mezcla de reacción de la etapa (i) se alquila por el trímero de propileno, el tetrámero de propileno y/o el pentámero de propileno, por lo tanto, permanece una cantidad de PANA sin sustituir residual en la mezcla de reacción intermedia formada a partir de la alquilación de la etapa (i).

5 En la etapa (ii), la al menos una segunda olefina se añade a la mezcla de reacción intermedia y la mezcla de reacción intermedia se hace reaccionar en presencia de un catalizador de alquilación ácido para producir una composición de PANA alquilada. La al menos una segunda olefina se elige de aquellas de las fórmulas Va, Vb y VI



R^3 y R^4 corresponden a R^3 y R^4 en las fórmulas III y IV anteriores. Se conocen olefinas de las fórmulas Va, Vb y VI y están disponibles en el mercado y/o pueden prepararse mediante métodos conocidos.

15 Con frecuencia, la al menos una segunda olefina es diisobutileno, α -metilestireno o cualquier combinación de los mismos. En muchas realizaciones, la segunda olefina es diisobutileno. Por ejemplo, con frecuencia, al menos el 50 % en peso, tal como el 60 % o más, el 70 % o más, el 80 % o más, el 90 % o más, el 95 % o más, el 98 % o más o superior, en peso, de la segunda olefina es diisobutileno. En muchas realizaciones, la segunda olefina es diisobutileno.

20 En algunas realizaciones, la mezcla de isómeros de alqueno es trímero de propileno y/o tetrámero de propileno, y la al menos una segunda olefina es diisobutileno.

25 El oligómero de propileno en exceso presente en la mezcla de reacción intermedia de la primera reacción de alquilación con frecuencia se retira (tal como mediante extracción o destilación, con frecuencia al vacío) de la mezcla de reacción intermedia antes de añadir la al menos una segunda olefina y puede reciclarse para su reutilización en el proceso. Como alternativa, ya que la al menos una segunda olefina es más reactiva que la mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, el proceso puede realizarse sin retirar los oligómeros de propileno en exceso de la mezcla de reacción intermedia antes de añadir la segunda olefina.

30 Puede añadirse catalizador ácido adicional a la mezcla de reacción intermedia para catalizar la alquilación en la etapa (ii). El catalizador ácido de la etapa (i) puede retirarse (tal como por filtración) de la mezcla de reacción intermedia, pero no necesariamente, antes de añadir al menos una segunda olefina. Si el catalizador de la etapa (i) se retira de la mezcla de reacción intermedia antes de añadir la segunda olefina, se añade catalizador ácido adicional a la mezcla de reacción intermedia para catalizar la alquilación de la etapa (ii). El catalizador ácido puede reciclarse para su reutilización en el proceso.

40 En la etapa (ii), al menos una segunda olefina elegida de las olefinas de las fórmulas Va, Vb y VI reaccionan eficiente y selectivamente con la PANA sin sustituir residual en la mezcla de reacción intermedia, formando la PANA monoalquilada representada por la fórmula II, como se ha descrito anteriormente en el presente documento para el componente (b).

45 De manera importante, la proporción de PANA sin sustituir en la mezcla de reacción que se alquila por la mezcla de isómeros de alqueno en la etapa (i) y la cantidad de PANA sin sustituir residual que se alquila por la al menos una segunda olefina en la etapa (ii) se controlan de manera que la composición de PANA alquilada resultante:

(1) contiene al menos el 95 % en peso, por ejemplo, al menos el 97 % en peso o al menos el 98 % en peso, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, de una mezcla de PANA monoalquilada (es decir, una mezcla del componente (a) y el componente (b) descritos anteriormente), y

50 (2) contiene menos del 1 % en peso, por ejemplo, menos del 0,7 % en peso o menos del 0,5 % en peso, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, de PANA sin sustituir, y

(3) es un líquido a temperatura ambiente.

55 En particular, en la etapa (i), la proporción de PANA sin sustituir en la mezcla de reacción que se alquila por la mezcla de isómeros de alqueno se controla para garantizar que la composición de PANA alquilada final última sea un líquido a temperatura ambiente y para limitar la formación de PANA sobrealquilada, particularmente dialquilada, formación que se encuentra que se produce normalmente en las últimas fases de la alquilación de PANA con uno o más

ES 3 010 576 T3

oligómeros de propileno a medida que la PANA se convierte cada vez más. A este respecto, una proporción suficientemente grande de PANA sin sustituir en la mezcla de reacción se alquila por la mezcla de isómeros de alqueno para garantizar que la composición de PANA alquilada final última, formada después de la alquilación posterior con al menos una segunda olefina en la etapa (ii), será un líquido a temperatura ambiente. Pero la proporción de PANA sin sustituir alquilada por uno o más oligómeros de propileno no es tan alta como para dar como resultado la formación de PANA dialquilada que provocaría que el producto final, formado después de la alquilación posterior con la segunda olefina en la etapa (ii), tenga menos del 95 % en peso de PANA monoalquilada.

En la etapa (ii), la PANA sin sustituir residual en la mezcla de reacción intermedia se alquila por al menos una segunda olefina de manera que la concentración de PANA sin sustituir en la composición de PANA alquilada resultante sea de menos del 1 % en peso, por ejemplo, menos del 0,7 % en peso o menos del 0,5 % en peso, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición final.

Con frecuencia, al menos el 40 %, tal como al menos el 45 %, al menos el 50 % o al menos el 55 %, pero no más del 85 %, con frecuencia no más del 80 %, tal como no más del 75 % o no más del 70 %, de la PANA sin sustituir en la mezcla de reacción se alquila por la mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno. En determinadas realizaciones, la mezcla de isómeros de alqueno es trímero de propileno, y la proporción de PANA sin sustituir en la mezcla de reacción alquilada por el trímero de propileno es de al menos del 40 %, tal como al menos el 45 %, al menos el 50 % o al menos el 55 %, pero no más del 85 %, por ejemplo, no más del 80 % o no más del 75 %. En determinadas realizaciones, la mezcla de isómeros de alqueno es tetrámero de propileno, y la proporción de PANA sin sustituir en la mezcla de reacción alquilada por el tetrámero de propileno es de al menos el 40 %, tal como al menos el 45 %, al menos el 50 % o al menos el 55 %, pero no más del 80 %, por ejemplo, no más del 75 % o no más del 70 %.

Los límites inferior y superior precisos de la proporción de PANA sin sustituir que puede ser alquilada por el uno o más oligómeros de propileno y aún (en el caso del límite superior) limitan suficientemente la formación de PANA dialquilada y (en el caso del límite inferior) garantizan que un producto final líquido variará dependiendo de la identidad de la mezcla particular de isómeros de alqueno y de al menos una segunda olefina utilizada en las reacciones de alquilación (dictando dichas olefinas la química particular de la mezcla isomérica producida de PANA monoalquilada de fórmula I y PANA monoalquilada de fórmula II en el presente documento), así como del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción, tales como la temperatura de reacción.

En general, las condiciones de reacción, por ejemplo, la temperatura, la presión, las concentraciones de los componentes de la reacción y similares son similares a aquellas utilizadas en otras reacciones de Friedel-Crafts similares conocidas en la técnica. Los ejemplos de condiciones de reacción adecuadas incluyen, pero sin limitación, los que se describen a continuación.

Con frecuencia, la relación molar de la mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno a la PANA sin sustituir que ha de alquilarse en la etapa (i) varía de aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 3,5:1, con frecuencia de aproximadamente 2,8:1 a aproximadamente 3,2:1. Con frecuencia, la relación en peso del catalizador de alquilación ácido a la PANA sin sustituir que ha de alquilarse en la etapa (i) varía de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 1:1, con frecuencia de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 0,8:1.

Las temperaturas de reacción adecuadas para la reacción de alquilación de PANA sin sustituir con la mezcla de isómeros de alqueno en la etapa (i) con frecuencia varían de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 °C, con frecuencia de aproximadamente 130 a aproximadamente 160 °C.

El proceso no se limita a ninguna técnica particular para preparar la mezcla de reacción. Los componentes de la reacción pueden añadirse como una cantidad única o en adiciones múltiples, medidos en la mezcla de reacción a tasas constantes o variables, o mediante otro método de adición.

La reacción de la PANA sin sustituir con la mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno se deja transcurrir hasta que se haya alquilado la proporción objetivo de PANA sin sustituir, como se ha analizado anteriormente.

En la reacción de alquilación de la etapa (ii), con frecuencia la relación molar de la al menos una segunda olefina a la PANA sin sustituir residual en la mezcla de reacción intermedia varía de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 7:1, con frecuencia de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 5:1. El proceso no se limita a ninguna técnica particular para añadir la al menos una segunda olefina a la mezcla de reacción intermedia. La segunda olefina puede añadirse en una única cantidad o en múltiples adiciones, medidos en la mezcla de reacción intermedia a tasas constantes o variables, o mediante otro método de adición.

Con frecuencia, la relación en peso del catalizador de alquilación ácido a la PANA sin sustituir residual en la mezcla de reacción intermedia varía de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 1:1, con frecuencia de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 0,8:1.

Las temperaturas de reacción adecuadas para la reacción de alquilación de la PANA sin sustituir residual con la al menos una segunda olefina en la etapa (ii) con frecuencia varían de aproximadamente 100 a aproximadamente 160 °C, con frecuencia de aproximadamente 110 a aproximadamente 140 °C.

5 La reacción de la PANA sin sustituir residual en la mezcla de reacción intermedia con la segunda olefina se deja transcurrir hasta que la concentración de PANA sin sustituir en el producto sea inferior al 1 % en peso, por ejemplo, menos del 0,7 % en peso o menos del 0,5 % en peso, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en el producto.

10 Las reacciones de alquilación de la presente divulgación no se limitan a ningún tipo particular de recipiente de reacción y pueden realizarse en un recipiente de reacción abierto, por ejemplo, en condiciones de reflujo, o a presión en un recipiente de reacción sellado, con frecuencia con una presión inferior a 413,68 kPa (60 psig), por ejemplo, menos de 275,79 kPa (40 psig) o menos de 137,89 kPa (20 psig). Las reacciones pueden realizarse en presencia de un disolvente orgánico añadido pero con frecuencia se realizan en ausencia de un disolvente añadido.

15 Como se ha analizado anteriormente para la relación en peso de los componentes (b) y (a) en la composición de PANA alquilada, la proporción de la PANA sin sustituir alquilada por el uno o más oligómeros de propileno con respecto a la proporción de PANA sin sustituir residual alquilada por al menos una segunda olefina puede ajustarse para optimizar las propiedades del líquido y el rendimiento (particularmente el control de la oxidación) de la composición. Por ejemplo, para un sistema de reacción dado de uno o más oligómeros de propileno, catalizador y segunda olefina particulares, las proporciones descritas anteriormente pueden optimizarse para conseguir una composición líquida deseada manteniendo o maximizando al mismo tiempo un contenido alto de nitrógeno (% de N en peso) en la composición de PANA alquilada resultante para un control óptimo de la oxidación.

20 El catalizador de alquilación ácido puede retirarse de la composición de PANA alquilada mediante filtración u otros métodos de separación conocidos. Las olefinas sin reaccionar (y los subproductos de olefinas) pueden retirarse de la composición de PANA alquilada mediante técnicas conocidas, tales como por extracción o destilación, con frecuencia al vacío. El uno o más oligómeros de propileno sin reaccionar y la segunda olefina pueden reciclarse para su reutilización en el proceso.

25 Las composiciones de PANA alquilada de la presente divulgación son útiles como antioxidantes, tales como para lubricantes y polímeros. En particular, las composiciones de PANA alquilada proporcionan una excelente actividad antioxidante en lubricantes, tal como en aplicaciones industriales, marinas, de aviación, automotrices y de grasa, en particular, tal como en aceites y fluidos lubricantes de motor, máquina, turbina, cadena, engranaje, hidráulica, compresor y otros, así como en aplicaciones de grasas industriales y automotrices.

30 En una realización, una composición de aceite lubricante comprende (A) un aceite lubricante y (B) una composición de PANA alquilada de la presente divulgación en una cantidad eficaz para proporcionar actividad antioxidante. El aceite lubricante puede ser cualquier aceite lubricante, natural, sintético o mezclas de los mismos, de viscosidad lubricante adecuada para la aplicación prevista, y en la técnica se conoce una amplia gama de aceites lubricantes. En muchas realizaciones, el aceite lubricante es un componente mayoritario, es decir, presente en más del 50 % en peso basándose en el peso de la composición de aceite lubricante, por ejemplo, el 60 % en peso o más, el 70 % en peso o más, el 80 % en peso o más, el 90 % en peso o más, el 95 % en peso o más o el 98 % en peso o más.

35 En muchas realizaciones, las composiciones de PANA alquilada desveladas en el presente documento están presentes en la composición de aceite lubricante de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición de aceite lubricante, con frecuencia de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 5 % en peso, de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 3 % en peso o de aproximadamente el 0,5 al 2 % en peso.

40 La composición de aceite lubricante puede incluir cualquier número de otros aditivos habitualmente utilizados en dichas composiciones, tales como dispersantes, detergentes, inhibidores de la corrosión/óxido, otros antioxidantes, agentes antidesgaste, antiespumantes, modificadores de la fricción, agentes de hinchamiento del sello, emulsionantes, mejoradores VI, depresores del punto de fluidez y otros. Se conocen los tipos y usos de estos aditivos, tal como se describe en la Publicación de patente de los EE.UU. N.º 2019/127656.

45 En general, las composiciones de aceite lubricante normalmente contienen aditivos en una concentración colectiva que varía de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 30 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 20 % en peso, de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 15 % en peso, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 % en peso o de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 5 % en peso.

65 Ejemplos

Procedimientos analíticos

ES 3 010 576 T3

Cromatografía de gases:

- 5 Las composiciones de producto y las composiciones de las mezclas de reacción que se tomaron del reactor durante los procedimientos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases en columna capilar para determinar su composición química. Los porcentajes en peso que se muestran en las Tablas a continuación para los componentes de PANA sin sustituir y alquilada se basan en el peso total de PANA sin sustituir y sustituida en las composiciones respectivas.

Instrumento:	Agilent 7890 o Hewlett Packard 6890
Técnica del inyector:	Enfriar en columna
Volumen de inyección:	0,5 µl
Columna:	DB 5MS o equivalente, 15 m, 0,53 mm
Detector:	FID
Integración:	de 1,5 a 27 min
Gas portador:	He (6,0 ml/min)
Gases auxiliares:	H ₂ (40 ml/min); Aire (400 ml/min)

Temperatura

Inyector:	3 min a 50 °C, 50 °C/min hasta 290 °C, 19,2 minutos a 290 °C
Horno:	1 min a 40 °C, 25 °C/min hasta 200 °C; 10 °C/min hasta 320 °C, 7,6 min a 320 °C
Detector:	330 °C
Duración:	27 min
Preparación de la muestra:	50 mg en 5 ml de acetona

- 10 Contenido de nitrógeno:
El contenido de nitrógeno (% en peso) se determinó mediante análisis elemental de acuerdo con el método de Dumas.

Análisis físico:

- 15 La viscosidad cinética se determinó de acuerdo con el método de Ubbelohde a la temperatura indicada de 100 °C.

Ensayos de rendimiento

- 20 La resistencia a la oxidación del aceite se midió mediante el ensayo de oxidación en recipiente a presión giratorio (RPVOT, por sus siglas en inglés) de la norma ASTM D2272 a 150 °C. El tiempo de inducción de la oxidación se informó en minutos. La resistencia a la oxidación del aceite también se midió mediante calorimetría diferencial de barrido a presión (PDSC, por sus siglas en inglés) de la norma ASTM D6186 a 195 °C. El tiempo de inducción de la oxidación se informó en minutos.

25 Ejemplo comparativo 1

La composición de producto de una N-p-t-octil-fenil- α -naftilamina de ensayo alto disponible en el mercado en forma de polvo con el nombre Irganox® L06 se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 1 (véase Comp1).

30 Ejemplo comparativo 2

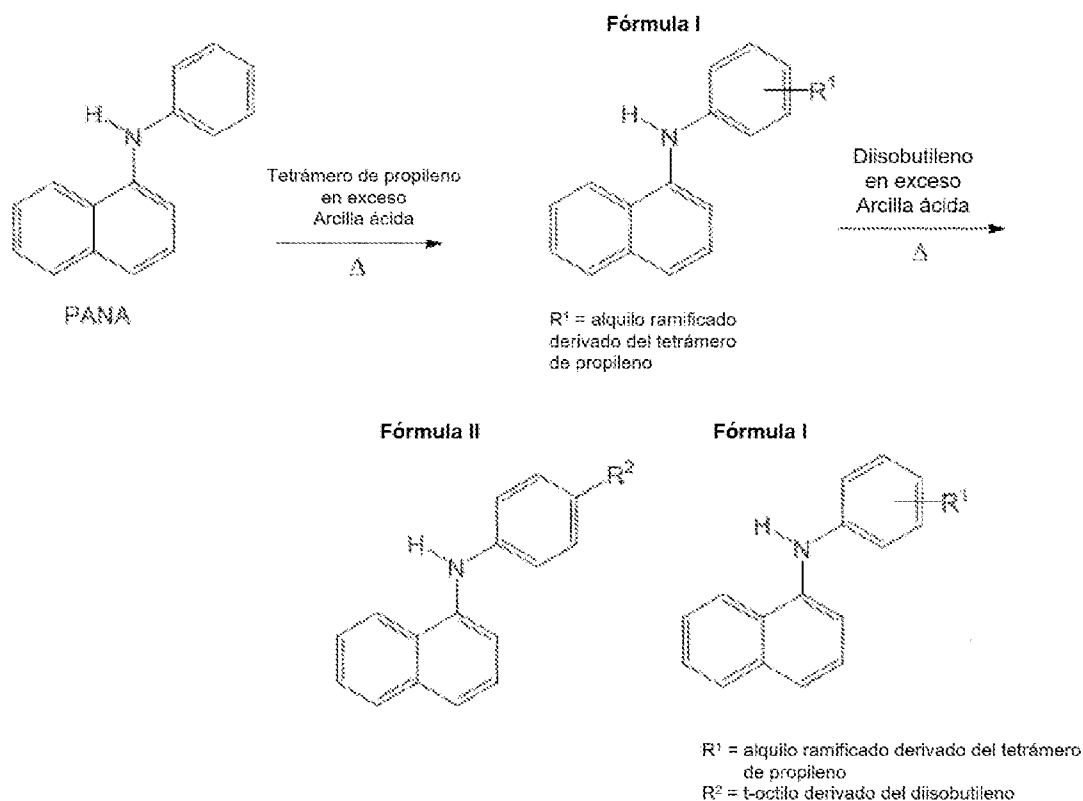
- 35 La composición de producto de una composición de PANA alquilada disponible en el mercado en forma de líquido con el nombre Naugalube® APAN se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 1 (véase Comp2). Naugalube® APAN deriva de la conocida alquilación de PANA con tetrámero de propileno.

Ejemplo comparativo 3 (con referencia al Ejemplo 3 de la Publicación de patente N.º WO 01/23343 A con un factor de aumento a escala de 2)

- 5 Se cargó un reactor Parr con 45,1 gramos de N-fenil-1-naftilamina y 9,7 gramos de F-20X (de EP Engineered Clays), y el reactor se presurizó con N₂ a 344,74 kPa (50 psig) y se ventiló tres veces. El reactor se calentó a 55 °C, momento en el que se encendió la agitación. El reactor continuó calentándose hasta una temperatura de aproximadamente 105 °C. El reactor se ventiló y después se cerró. Se añadieron 132,1 gramos de trímero de propileno (aceite imperial, Sarnia, Ontario CA) al reactor durante 30 minutos mientras que la temperatura del reactor se aumentaba a 150 °C durante 15 minutos y se mantenía a la temperatura de 150 °C durante 15 minutos adicionales. Tras la finalización de la adición del trímero de propileno, la temperatura del reactor se fijó a 142 °C y se mantuvo a 142 °C durante 4 horas. Después de la finalización de la reacción, la arcilla ácida se retiró mediante filtración y el filtrado resultante se calentó a presión reducida gradualmente para retirar el trímero de propileno sin reaccionar. La temperatura de destilación final fue de 170 °C y el vacío fue de 0,26 kPa (12 mm de Hg). Se obtuvo un líquido transparente, de color amarillo claro y viscoso (66,5 g) sin purificación adicional. En el receptor se recogieron aproximadamente 91 gramos de destilado. La composición de la cromatografía de gases del destilado indicó que no se detectó PANA. La composición del líquido viscoso se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 1 (véase Comp3).

Ejemplos 1 a 4 - Método de síntesis general:

20



Ejemplo 1

- 25 Un reactor Parr se cargó con 80,1 g (0,37 moles) de fenil- α -naftilamina (PANA), 40,1 g de arcilla ácida F-20X (EP Engineered Clays) y 50,5 g (0,30 moles) de tetrámero de propileno a temperatura ambiente. El reactor se selló y después se calentó con agitación hasta 145 °C. Se añadieron al reactor 32,0 g (0,19 moles) de tetrámero de propileno durante tres horas a 145 °C. La reacción se mantuvo a 145 °C hasta que se convirtió el 55 % de la PANA. La conversión de PANA se determinó mediante análisis de composición por CG de muestras en proceso tomadas en intervalos de tiempo dados.

30

Después, el reactor se enfrió a 120 °C. La presión se liberó y el reactor se conectó con un cabezal de destilación, condensador, receptor y colector de vacío/N₂. Con agitación, se aplicó vacío al reactor y la presión se redujo gradualmente a 2,67 kPa (20 torr). El tetrámero de propileno sin reaccionar se retiró mediante destilación al vacío (aproximadamente 90 minutos).

35

El vacío se liberó con N₂, el reactor se desconectó de la columna de destilación y se añadieron 66,6 gramos (0,59

ES 3 010 576 T3

moles) de diisobutileno al reactor. El reactor se volvió a sellar y se mantuvo a 120 °C durante 1,3 horas. Se añadieron 9,0 g (0,08 mol) adicionales de diisobutileno al reactor durante aproximadamente 45 minutos a 120 °C. La reacción se mantuvo a 120 °C hasta que la conversión de PANA fue superior al 99 %.

- 5 Después de la finalización de la reacción, la arcilla ácida se retiró mediante filtración y el filtrado resultante se destiló a presión reducida para retirar las olefinas sin reaccionar. Se obtuvo un líquido transparente, de color amarillo y viscoso (101,6 g) sin purificación adicional.

- 10 La composición de producto se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 1. Se observaron muestras de la mezcla de producto a temperatura ambiente y de 0 a 5 °C durante más de tres meses y permanecieron en forma líquida.

Ejemplo 2

- 15 Un reactor Parr se cargó con 75,2 g (0,34 moles) de fenil- α -naftilamina (PANA), 37,6 g de arcilla ácida F-20X (EP Engineered Clays) y 49,5 g (0,30 moles) de tetrámero de propileno a temperatura ambiente. El reactor se selló y después se calentó con agitación hasta 145 °C. Se añadieron al reactor 47,1 g (0,28 moles) de tetrámero de propileno durante 2,7 horas a 145 °C. La reacción se mantuvo a 145 °C hasta que se convirtió el 67 % de la PANA.

- 20 Después, el reactor se enfrió a 120 °C. La presión se liberó y el reactor se conectó con un cabezal de destilación, condensador, receptor y colector de vacío/N₂. Con agitación, se aplicó vacío al reactor y la presión se redujo gradualmente a 2,67 kPa (20 torr). El tetrámero de propileno sin reaccionar se retiró mediante destilación al vacío (aproximadamente 90 minutos).

- 25 El vacío se liberó con N₂, el reactor se desconectó de la columna de destilación y se añadieron 65,8 gramos (0,59 moles) de diisobutileno al reactor. El reactor se volvió a sellar y se mantuvo a 120 °C durante 1,5 horas. Se añadieron 16,0 g (0,14 mol) adicionales de diisobutileno al reactor durante aproximadamente 1,2 horas a una temperatura de entre 100 y 120 °C. La reacción se mantuvo a 100 °C hasta que la conversión de PANA fue superior al 99 %.

- 30 Después de la finalización de la reacción, la arcilla ácida se retiró mediante filtración y el filtrado resultante se destiló a presión reducida para retirar las olefinas sin reaccionar. Se obtuvo un líquido transparente, de color amarillo y viscoso (94,4 g) sin purificación adicional.

- 35 La composición de producto se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 1. Se observaron muestras de la mezcla de producto a temperatura ambiente y de 0 a 5 °C durante más de tres meses y permanecieron en forma líquida.

Ejemplo 3

- 40 Un reactor Parr se cargó con 70,5 g (0,32 moles) de fenil- α -naftilamina (PANA), 35,2 g de arcilla ácida F-20X (EP Engineered Clays) y 60,1 g (0,36 moles) de tetrámero de propileno a temperatura ambiente. El reactor se selló y se calentó con agitación hasta 145 °C. Se añadieron al reactor 42,0 g (0,25 moles) de tetrámero de propileno durante 3 horas a 145 °C. La reacción se mantuvo a 145 °C hasta que se convirtió el 80 % de la PANA.

- 45 Después, el reactor se enfrió a 120 °C. La presión se liberó y el reactor se conectó con un cabezal de destilación, condensador, receptor y colector de vacío/N₂. Con agitación, se aplicó vacío al reactor y la presión se redujo gradualmente a 2,67 kPa (20 torr). El tetrámero de propileno sin reaccionar se retiró mediante destilación al vacío (aproximadamente 90 minutos).

- 50 El vacío se liberó con N₂, el reactor se desconectó de la columna de destilación y se añadieron 46,3 gramos (0,41 moles) de diisobutileno al reactor. El reactor se volvió a sellar y se mantuvo a 120 °C durante 1,5 horas. Se añadieron 14,5 g (0,13 moles) adicionales de diisobutileno al reactor durante aproximadamente 1,3 horas a una temperatura de entre 105 y 120 °C. La reacción se mantuvo a 120 °C hasta que la conversión de PANA fue superior al 99 %.

- 55 Después de la finalización de la reacción, la arcilla ácida se retiró mediante filtración y el filtrado resultante se destiló a presión reducida para retirar las olefinas sin reaccionar. Se obtuvo un líquido transparente, de color amarillo y viscoso (96,1 g) sin purificación adicional.

- 60 La composición de producto se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 1. Se observaron muestras de la mezcla de producto a temperatura ambiente y de 0 a 5 °C durante más de tres meses y permanecieron en forma líquida.

Ejemplo 4

- 65 Un reactor Parr se cargó con 80,2 g (0,37 moles) de fenil- α -naftilamina (PANA), 32 g de arcilla ácida F-20X (EP Engineered Clays) y 50 g (0,39 moles) de trímero de propileno a temperatura ambiente. El reactor se selló y después

se calentó con agitación hasta 145 °C. Se añadieron al reactor 30 g (0,23 moles) de trímero de propileno durante tres horas a 145 °C. La reacción se mantuvo a 145 °C hasta que se convirtió el 85 % de la PANA. El grado de conversión se controló *in situ* mediante cromatografía de gases.

- 5 Después, el reactor se enfrió a 120 °C. La presión se liberó y el reactor se conectó con un cabezal de destilación, condensador, receptor y colector de vacío/N₂. Con agitación, se aplicó vacío al reactor y la presión se redujo gradualmente a 2,67 kPa (20 torr). Más del 95 % del tetrámero de propileno sin reaccionar se retiró mediante destilación al vacío (aproximadamente 60 minutos).
- 10 El vacío se liberó con N₂, el reactor se desconectó de la columna de destilación y se añadieron 25 gramos (0,22 moles) de diisobutileno al reactor. El reactor se volvió a sellar y se mantuvo a 120 °C durante 1,3 horas. Se añadieron 32 g (0,28 moles) adicionales de diisobutileno al reactor durante 1 hora a 120 °C. La reacción se mantuvo a 120 °C hasta que la conversión de PANA fue superior al 99 %. La conversión de PANA se determinó mediante análisis de composición por cromatografía de gases de muestras en proceso tomadas en intervalos de tiempo dados.
- 15 Después de la finalización de la reacción, la arcilla ácida se retiró mediante filtración y el filtrado resultante se destiló a presión reducida para retirar las olefinas sin reaccionar. Se obtuvo un líquido transparente, de color amarillo y viscoso (96,1 g) sin purificación adicional.
- 20 La composición de producto se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 1. Se observaron muestras de la mezcla de producto a temperatura ambiente y de 0 a 5 °C durante más de tres meses y permanecieron en forma líquida.

Tabla 1

Ejemplo	% en peso de PANA	% en peso de Fórmula II	% en peso de Fórmula I	% en peso de di-Cn-PANA total	% en peso de mono-Cn-PANA total	% en peso de N	Forma física	Viscosidad a 100 °C (cSt)
Comp1 (Irganox® L06)	0,1	99,8	-	0,1	99,8	4,22	Sólido	25,5
Comp2 (Naugalube® APAN)	7,1	-	89	4,1	89	3,75	Líquido	23,0
Comp3 (PANA nonilada)	2,1	-	91	6,6	91	4,02	Líquido	17,7
1	0,48	39	59	1,4	98	3,84	Líquido	26,7
2	0,66	29	68	2,5	97	3,79	Líquido	27,4
3	0,43	19	76	3,5	95	3,61	Líquido	28,4
4	0,42	15	80	4,6	95	3,83	Líquido	21,0

- 25 Como se muestra en la Tabla 1, cada una de las composiciones de producto de los Ejemplos 1 - 4 de la invención era un líquido a temperatura ambiente. De manera importante, en comparación con la composición del Ejemplo comparativo 2, cada una de las composiciones de los Ejemplos 1-4 de la invención contenía, basándose en el peso total de PANA sustituida y sin sustituir en la composición, una concentración claramente mayor de PANA monoalquilada (al menos el 95 % en peso) y una concentración notablemente menor de PANA sin sustituir (en este caso, menos del 1 % en peso). Adicionalmente, a pesar de contener concentraciones notablemente más bajas de PANA sin sustituir, las composiciones de los Ejemplos 1 y 2 de la invención tienen contenidos de nitrógeno (% de N en peso) similares o superiores al % de N en peso de la composición del Ejemplo comparativo 2. Esto es el resultado de las concentraciones claramente más altas de PANA monoalquilada (y concentraciones más bajas de PANA dialquilada) y la relación bien diseñada del componente de Fórmula I y el componente de Fórmula II en las composiciones de la invención.

Aunque el producto del Ejemplo Comparativo 1 es una PANA monoalquilada de ensayo alto, es sólido a temperatura ambiente.

40 Preparación y aislamiento de mono-nonil PANA y di-nonil PANA en ensayo alto

- 45 Se llenó un reactor Parr con 65 g (0,30 moles) de fenil α -naftilamina (PANA), 32 g de arcilla ácida F-20X y 57 g (0,45 moles) de trímero de propileno (nonenos). El reactor se selló y después se calentó con agitación de 140 a 145 °C y se añadieron 30 g (0,23 moles) de trímero de propileno durante 2,5 horas. Después, la reacción se detuvo tras la finalización de la adición del trímero de propileno. La conversión de PANA fue del 85 %.

Después, el catalizador de arcilla ácida se retiró mediante filtración y el filtrado resultante se destiló a presión reducida para retirar las olefinas sin reaccionar, dando como resultado un producto líquido transparente, de color amarillo y viscoso (80 g). La composición de producto se transfirió a un matraz de fondo redondo de 250 ml de 3 bocas unido a un cabezal Claisen y una columna Vigreux. La composición se destiló fraccionadamente al vacío (0,2 kPa (1,5 torr)) y a una temperatura final del cabezal de destilación de 235 °C, dando como resultado 50 g de material en el recipiente. La composición del material del recipiente (denominado "Monononil PANA" en la Tabla 2) se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Las PANA dinoniladas se aislaron mediante destilación fraccionada usando la misma configuración y un procedimiento similar al descrito anteriormente. La temperatura final del cabezal de destilación fue de 270 °C y el vacío fue de 0,2 kPa (1,5 torr). Los 22 gramos del material que quedaron en el recipiente se obtuvieron de una alimentación de destilación de 70 gramos que contenía aproximadamente el 13 % de dímero de noneno, el 2,7 % de PANA, el 42 % de monononil PANA y el 41,8 % de dinonil PANA y otras PANA sobrenoniladas en combinación. La composición del material del recipiente (denominado "Dinonil PANA" en la Tabla 2) se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Los productos de PANA alquilada anteriores se formularon en aceite lubricante del Grupo II y se sometieron a ensayo para determinar su actividad de inducción de oxidación usando calorimetría de barrido diferencial a presión (PDSC) y el ensayo de oxidación en recipiente a presión giratorio (RPVOT). Los resultados se encuentran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2. Propiedades antioxidantes de la composición líquida de PANA alquilada

Sustancia	% en peso de PANA	% en peso de Fórmula II	% en peso de Fórmula I	% en peso de PANA dialq total	% en peso de PANA trialq total	% en peso de N	Viscosidad a 100 °C (cSt)	PDSC (min)	RPVOT (min)
di-Nonil PANA	<0,02	-	9,6	79,8	10,5	2,85	133	3,80	746
Monononil PANA	0,4	-	96,6	3,0	0	4,00	38	7,30	2004
Ejemplo comp. 3 en la Tabla 1	2,1	-	91,3	6,6	0	4,02	17,7	6,80	1963
Ejemplo 4 en la Tabla 1	0,4	14,6	80,4	4,6	0	3,83	21,0	7,13	1970
Ejemplo comp. 2 en la Tabla 1	7,1	-	88,8	4,1	0	3,75	23,0	7,13	1989
Mono-octil y mono-dodecil PANA	0,6	42,9	54,3	2,2	0	3,87	27,1	7,45	1977

A una tasa de tratamiento del 1 % en peso en aceite del Grupo II, el tiempo de inducción de oxidación medido en el ensayo de PDSC indica que la dinonil PANA y otras PANA sobrenoniladas tienen un rendimiento mucho peor que la monononil PANA en la resistencia a la oxidación de la superficie. A una tasa de tratamiento del 0,5 % en peso en aceite del Grupo II, el tiempo de inducción de oxidación medido en el ensayo de RPVOT indica que la dinonil PANA y otras PANA sobrenoniladas tienen un rendimiento mucho peor que la monononil α -PANA en la resistencia a la oxidación aparente. Las PANA dialquiladas y otras PANA sobrealquiladas son claramente componentes menos deseados en las composiciones de PANA alquiladas que tienen valores comerciales. Las composiciones de mezcla de PANA octilada y no octilada, preparadas en el ejemplo 4, y las composiciones de mezcla de PANA octilada y dodecilada se prepararon mediante el proceso de la invención desvelado en el presente documento. Ambas composiciones son líquidos estables y demostraron un rendimiento equivalente a la PANA alquilada líquida comercial, por ejemplo, Naugalube® APAN, aunque el contenido del componente antioxidante más activo PANA es inferior en aproximadamente el 6 % en peso.

Se combinó Naugalube® APAN con Irganox® L06 a temperatura elevada y la combinación se almacenó a 0 - 5 °C y temperatura ambiente. Las relaciones en peso del Irganox® L 06 al Naugalube® APAN en la combinación fueron 50:50 y 30:70. La composición de producto inicial del producto líquido combinado se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3.

ES 3 010 576 T3

Ejemplo comparativo 4

5 Se cargaron 60,6 g de Naugalube® APAN (líquido viscoso) y 26,0 g de Irganox® L06 (polvo cristalino) en un recipiente de vidrio. El recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 30 minutos en manta de N₂. El calentamiento se detuvo y la muestra líquida se agitó cuando alcanzó la temperatura ambiente. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante ocho días y se observó. No se observó evidencia visible de separación. Una muestra de la mezcla se mantuvo a 0-5 °C y a temperatura ambiente y permaneció líquida durante dos años.

10 La composición de producto del producto combinado se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3 (véase Comp4).

Ejemplo comparativo 5

15 Se cargaron 40,0 g de Naugalube® APAN (líquido viscoso) y 40,2 g de Irganox® L06 (polvo cristalino) en un recipiente de vidrio. El recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 30 minutos en manta de N₂. El calentamiento se detuvo y la muestra líquida se agitó cuando alcanzó la temperatura ambiente. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente. En ocho días, la mezcla se separó debido al sólido precipitado.

20 La composición de producto del producto combinado se determinó mediante cromatografía de gases y los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3 (véase Comp5).

Tabla 3

Ejemplo	Ingrediente A	Ingrediente B (Sólido)	relación en peso (B:A)	% en peso de PANA	% en peso de di-C _n -PANA total	% en peso de mono-C _n -PANA total	Estado físico (temperatura ambiente)	Viscosidad 100 °C (cSt)
Irganox® L06	-	Comp1 (L06)	100:0	0,1	0,1	99,8	Sólido	25,5
Naugalube® APAN	Comp2 (Naugalube® APAN)	-	0:100	7,1	4,1	88,8	Líquido	23,0
Comp4	Comp2 (Naugalube® APAN)	Comp1 (L06)	30:70	4,5	3,5	92	Líquido	23,0
Comp5	Comp2 (Naugalube® APAN)	Comp1 (L06)	50:50	3,4	1,9	95	Sólido precipitado	-

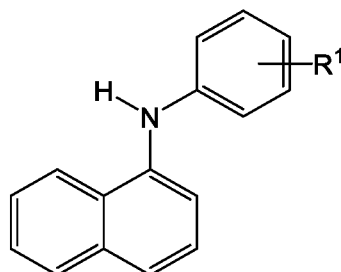
25 El producto líquido comercial Nauaglube® APAN (Comp2) contenía un menor contenido de mono-C_n, un mayor contenido de di-C_n y un mayor contenido de PANA. Aunque la mezcla de Comp4 produjo un mayor contenido de mono-C_n con respecto a Comp2 y permaneció en forma de un líquido estable, el porcentaje en peso de PANA siguió siendo muy superior al 1 % en peso y el ensayo de PANA monoalquilada fue inferior al 95 % en peso. La mezcla de Comp5 produjo un contenido de PANA monoalquilada igual al 95 % en peso; sin embargo, la mezcla se separó debido al sólido precipitado y el contenido de PANA fue superior al 3 % en peso.

35 Aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención, incluyendo aquellas de los ejemplos particulares anteriores, no tienen por objeto su interpretación en un sentido limitante. Como resultará evidente para los expertos en esta materia a partir de la memoria descriptiva anterior, pueden hacerse variaciones sin apartarse del principio y el alcance de la presente invención, que se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada que comprende:
al menos el 95 % en peso, basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina sustituida y sin sustituir en la
composición, de una mezcla de

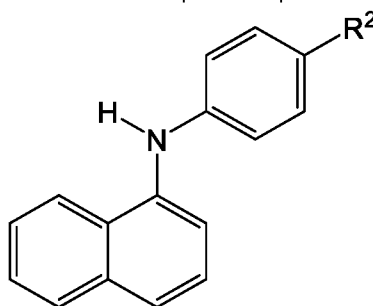
(a) una mezcla isomérica de N-fenil- α -naftilamina monoalquilada representada por la fórmula I



(I),

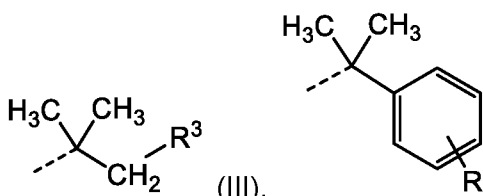
donde R^1 representa alquilo ramificado derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero
de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, y

(b) al menos una N-fenil- α -naftilamina monoalquilada representada por la fórmula II



(II),

donde R^2 es un grupo de fórmula III no derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero
de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, o es un grupo de fórmula IV



(III),

(IV),

donde R^3 es un alquilo C_{1-12} de cadena lineal o ramificado y R^4 es H o un alquilo C_{1-12} de cadena lineal o
ramificado; y
menos del 1 % en peso de N-fenil- α -naftilamina sin sustituir, basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina
sustituida y sin sustituir en la composición,
en donde la composición es un líquido a temperatura ambiente.

2. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde al menos el 97 % en peso,
basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina sustituida y sin sustituir en la composición, es la mezcla del
componente (a) y el componente (b).

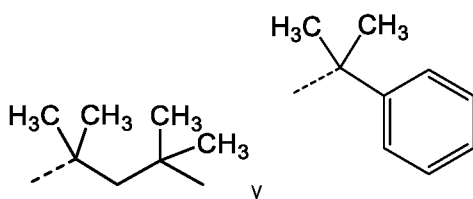
3. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde menos del 0,7 % en peso,
basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina sustituida y sin sustituir en la composición, es N-fenil- α -naftilamina
sin sustituir.

4. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde R^2 es un grupo de fórmula III y
 R^3 se elige de alquilo C1-4.

5. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 4, en donde R^3 se elige de t-butilo.

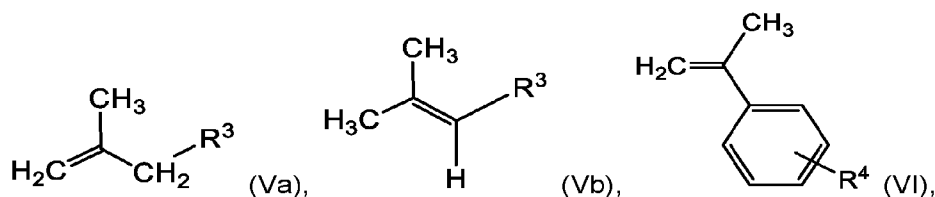
6. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde R^2 es un grupo de fórmula IV y
 R^4 es H.

7. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde R^2 se elige de



8. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde R¹ en la fórmula I representa alquilo ramificado derivado de una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno y tetrámero de propileno.
9. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 8, en donde R¹ en la fórmula I representa alquilo ramificado derivado de tetrámero de propileno.
10. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde la relación en peso del componente (b) al componente (a) es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 0,15:1.
11. La composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de la reivindicación 1, en donde R¹ representa alquilo ramificado derivado de tetrámero de propileno, R² se elige de t-octilo y 2-fenil-2-propilo, y la relación en peso del componente (b) al componente (a) es de aproximadamente 0,85:1 a aproximadamente 0,25:1.
12. Un proceso para producir una composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada, que comprende:

- (i) hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende N-fenil- α -naftilamina sin sustituir, una mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetrámero de propileno y pentámero de propileno, y un catalizador de alquilación ácido para formar una mezcla de reacción intermedia que comprende una mezcla isomérica de N-fenil- α -naftilamina monoalquilada y N-fenil- α -naftilamina residual sin sustituir, y
- (ii) añadir al menos una segunda olefina elegida de olefinas de las fórmulas Va, Vb y VI



donde R³ es un alquilo C1-12 de cadena lineal o ramificado y R⁴ es H o un alquilo C1-12 de cadena lineal o ramificado,

- a la mezcla de reacción intermedia y hacer reaccionar la mezcla de reacción intermedia en presencia de un catalizador de alquilación ácido para producir una composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada, en donde la proporción de N-fenil- α -naftilamina sin sustituir en la mezcla de reacción que se alquila por la mezcla de isómeros de alqueno en la etapa (i) y la cantidad de N-fenil- α -naftilamina sin sustituir residual que se alquila por la al menos una segunda olefina en la etapa (ii) se controlan de manera que la composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada resultante:

- (1) contiene al menos el 95 % en peso de una mezcla de N-fenil- α -naftilamina monoalquilada, basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina sustituida y sin sustituir en la composición, y
- (2) contiene menos del 1 % en peso de N-fenil- α -naftilamina sin sustituir, basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina sustituida y sin sustituir en la composición, y
- (3) es un líquido a temperatura ambiente.

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde la composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada resultante contiene al menos el 97 % en peso, basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina sustituida y sin sustituir en la composición, de una mezcla de N-fenil- α -naftilamina monoalquilada.

14. El proceso de la reivindicación 12, en donde la composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada resultante contiene menos del 0,7 % en peso, basándose en el peso total de N-fenil- α -naftilamina sustituida y sin sustituir en la composición, de N-fenil- α -naftilamina sin sustituir.

15. El proceso de la reivindicación 12, en donde la al menos una segunda olefina se elige de olefinas de las fórmulas Va y Vb, y R³ se elige de alquilo C1-4.

16. El proceso de la reivindicación 15, en donde R³ se elige de t-butilo.

ES 3 010 576 T3

17. El proceso de la reivindicación 12, en donde la al menos una segunda olefina es una olefina de fórmula VI y R⁴ es H.
- 5 18. El proceso de la reivindicación 12, en donde la al menos una segunda olefina se elige de diisobutileno y α -metilestireno.
19. El proceso de la reivindicación 12, en donde la mezcla de isómeros de alqueno se elige de trímero de propileno y tetramero de propileno.
- 10 20. El proceso de la reivindicación 19, en donde la mezcla de isómeros de alqueno es tetramero de propileno.
21. El proceso de la reivindicación 1, en donde al menos el 40 %, pero no más del 80 %, de la N-fenil- α -naftilamina sin sustituir en la mezcla de reacción se alquila por la mezcla de isómeros de alqueno elegidos de trímero de propileno, tetramero de propileno y pentámero de propileno.
- 15 22. El proceso de la reivindicación 12, en donde en cada una de las etapas (i) y (ii) el catalizador de alquilación ácido es un catalizador de arcilla ácida.
- 20 23. Una composición de aceite lubricante que comprende (A) un aceite lubricante y (B) una composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada de acuerdo con la reivindicación 1 en una cantidad eficaz para proporcionar actividad antioxidante.
- 25 24. La composición de aceite lubricante de la reivindicación 23, en donde la composición de N-fenil- α -naftilamina alquilada está presente en la composición de aceite lubricante de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición de aceite lubricante.