



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

(21) **PI0708119-7 A2**

(22) Data de Depósito: 21/02/2007
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)



(51) *Int.Cl.:*

C10L 1/2383
C10L 1/233
C10L 1/238
C10L 1/222
C10M 159/16
C10L 10/18
C08G 73/02
C07D 265/16
C08G 61/12
C08G 14/073
C08F 8/32
C09K 15/24
C09K 15/30
C07C 215/50

(54) Título: **USO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POLICÍCLICOS, COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE TURBINA, CONCENTRADO DE ADITIVO PARA COMBUSTÍVEIS DE TURBINA, PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSTOS FENÓLICOS POLICÍCLICOS, E, COMPOSTOS**

(30) Prioridade Unionista: 27/02/2006 EP 06003970.8

(73) Titular(es): BASF SE

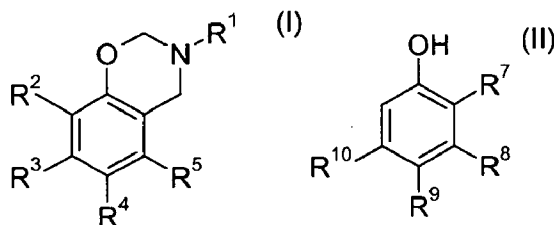
(72) Inventor(es): Arno Lange, Dietmar Posselt, Hans Peter Rath, Helmut Mach

(74) Procurador(es): MOMSEN LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007051632 de 21/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/099048 de 07/09/2007

(57) Resumo: USO DE COMPOSTOS FENOLICOS POLICICLICOS, COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE TURBINA, CONCENTRADO DE ADITIVO PARA COMBUSTÍVEIS DE TURBINA, PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSTOS FENÓLICOS POLICÍCLICOS, E, COMPOSTOS A invenção refere-se ao uso de compostos fenólicos polinucleares, com até 20 núcleos benzeno por molécula, obtidos por reação de uma tetraidrobenzoxazina 1, em que R¹ um grupo hidrocarboneto e R², R³, R⁴ e R⁵ independentemente H, OH ou grupos hidrocarboneto, com um ou mais dos mesmos ou diferentes fenóis II, em que R⁷, R⁸, R⁹ e R¹⁰ independentemente fi, OH ou grupos hidrocarboneto e/ou com uma ou mais das mesmas ou diferentes tetraidrobenzoxazinas 1, com a condição de que pelo menos um dos substituintes tenha 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes, quando grupos hidrocarboneto, tenham 1 a 20 átomos de carbono, como estabilizadores para estabilizar materiais orgânicos inanimados contra os efeitos da luz, ácido e calor.





“USO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POLICÍCLICOS, COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE TURBINA, CONCENTRADO DE ADITIVO PARA COMBUSTÍVEIS DE TURBINA, PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSTOS FENÓLICOS POLICÍCLICOS, E, COMPOSTOS”

5 A presente invenção refere-se ao uso de compostos fenólicos policíclicos específicos como estabilizadores, para estabilizar material orgânico inanimado contra a ação da luz, oxigênio e calor, especialmente em combustíveis de turbina (combustíveis de jato) e composições lubrificantes. A presente invenção refere-se ainda a uma composição de combustível de
10 turbina e a um concentrado aditivo para combustíveis de turbina, que compreendem estes compostos fenólicos policíclicos. A presente invenção refere-se ainda a uma composição lubrificante, que compreende estes compostos fenólicos policíclicos. A presente invenção refere-se ainda a um processo para preparar estes compostos fenólicos policíclicos. Uma vez que
15 alguns destes compostos fenólicos policíclicos são substâncias novas, a presente invenção também refere-se a estas novas substâncias.

As propriedades mecânicas, químicas e/ou estéticas do material orgânico inanimado, por exemplo de plásticos e revestimentos, mas também de produtos de óleo mineral e combustíveis, são sabidas serem
20 deterioradas pela ação da luz, oxigênio e calor. Esta deterioração é exibida tipicamente na forma de amarelecimento, descoloração, formação de fissuras ou fragilidade do material. Os estabilizadores ou composições estabilizantes, com que pode ser conseguida proteção melhorada contra tal deterioração de material orgânico pela luz, oxigênio e calor, já são conhecidos.

25 Por exemplo, o WO 05/073152 (1) descreve 2-alquilpoliisobutenilfenóis e seus adutos Mannich como antioxidantes para estabilizar material orgânico inanimado contra a ação da luz, oxigênio e calor. Outros materiais a serem estabilizados incluem combustíveis tais como combustíveis de gasolina, combustíveis diesel e combustíveis de turbina e

também composições lubrificantes. Nos combustíveis de turbina, estes 2-alquilpoliisobutenilfenóis e seus adutos Mannich realizam uma melhoria na estabilidade térmica e uma redução nos depósitos do circuito de combustível e sistema de combustão das turbinas.

5 O WO 03/106595 (2) também descreve, tanto como derivativos de ácido succínico substituídos por hidrocarbila e ésteres de polialqueniltiofosfonato, adutos Mannich, produzidos de fenóis substituídos por hidrocarbila, um aldeído e uma amina como aditivos para combustíveis de turbina (combustíveis de jato), para melhorar a estabilidade térmica e para
10 reduzir depósitos.

As tetraidrobenzoxazinas, tendo um anel benzeno, são conhecidas como aditivos para composições combustíveis e lubrificantes. Por exemplo, o WO 01/25293 (3) e WO 01/25294 (4) descrevem tais tetraidrobenzoxazinas com radicais de cadeia relativamente longa, tais como
15 radicais de poliisobutenila, que residem no anel benzeno como substituintes como detergentes de combustível de gasolina que limpam as válvulas e mantêm as válvulas limpas. De acordo com os processos de preparação mencionados em (3) e (4), estas tetraidrobenzoxazinas são obtidas como misturas com os correspondentes adutos Mannich de cadeia aberta do fenol
20 precursor e são também usados assim nos combustíveis de gasolina.

No Journal of Polymer Science, Parte A, Polymer Chemistry, Vol. 31, pág. 1941 – 1958 (5), D. Jamois, M. Tessler e E. Marechal, descrevem processos de preparação para poliisobuteno-b-poletilenoaminas, que são adequados como dispersantes de lama em óleos de motor. Os
25 compostos preparados por estes autores também incluem compostos fenólicos bicíclicos, que são unidos por uma ponte $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})-\text{CH}_2-$, via as posições orto particulares dos dois anéis fenóis.

A US 6 323 270 B1 (6) descreve oligômeros ou polímeros de tetraidrobenzoxazinas que podem conter, no átomo de nitrogênio e/ou no anel

benzeno, grupos alquila de 1 a 10 átomos de carbono ou grupos arila, grupos alquilarila ou grupos arilalquila tendo, em cada caso, de 6 a 20 átomos de carbono como substituintes. A precisa estrutura química de tais oligômeros ou polímeros de tetraidrobenzoxazina não é especificada. Estes oligômeros ou polímeros de tetraidrobenzoxazina são adequados para produzir lonas de freio para aviões, artigos cerâmicos, materiais de embalagem, revestimentos, adesivos e materiais compósitos.

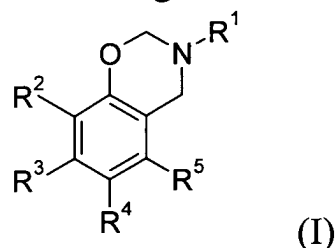
A JP 2003-255 487 A (7) descreve compostos fenólicos policíclicos poliméricos, que são unidos em cada caso por pontes $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_{25})-\text{CH}_2-$ ou pontes $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{fenil})-\text{CH}_2-$, via as posições orto dos anéis fenol. Os próprios anéis fenol podem também ser substituídos por radicais C_1-C_{25} alquila. O número de anéis fenóis das moléculas poliméricas é especificado como de 2 a 1002. Exemplos específicos mencionados dos radicais C_1-C_{25} alquila que ocorrem são metila, etila, butila, octila e dodecila. Os substituintes que têm uma distribuição oligomérica ou polimérica não são mencionados. Estes compostos fenólicos policíclicos são recomendados como um material de geração de imagem fototermográfica.

Especialmente para os produtos de óleo mineral e setor de combustíveis, há necessidade de estabilizantes e antioxidantes com melhorada ação protetora contra a deterioração das propriedades do material pela luz, oxigênio e calor. Para combustíveis de turbina (combustíveis de jato) em particular, que são expostos a extremo estresse térmico no curso da e antes da operação de combustão nas turbinas, por exemplo, em turbinas de aviação, novos estabilizantes aperfeiçoados estão sendo procurados. Nas turbinas, estes devem simultaneamente também reduzir depósitos no circuito de combustível e no sistema de combustão, em virtude de seu modo de ação como antioxidantes e/ou dispersantes. Além disso, novos estabilizantes aperfeiçoados estão sendo procurados para composições lubrificantes, que, em particular, ofereçam melhorada proteção contra comportamento de

oxidação e envelhecimento e/ou melhorada estabilidade ao cisalhamento.

É, portanto, um objetivo da invenção fornecer estabilizantes com melhorada estabilização de material orgânico inanimado, especialmente de produtos de óleo mineral e combustíveis, em particular de combustível de
5 turbina e de composições lubrificantes, contra a ação da luz, oxigênio e calor.

Portanto, o uso de compostos fenólicos policíclicos, que tenham até 20 anéis benzeno por molécula e sejam obteníveis reagindo-se uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I

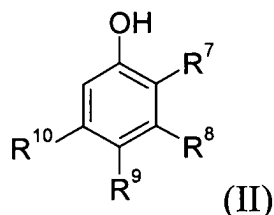


em que o substituinte R¹ é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000
10 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR⁶,

em que R⁶ é um átomo de hidrogênio ou um radical C₁-C₄ alquila e

em que os substituintes R², R³, R⁴ e R⁵ são, cada um
15 independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR⁶, em que R⁶ é como definido acima,

com um ou mais dos mesmos ou diferentes fenóis de fórmula
20 geral II

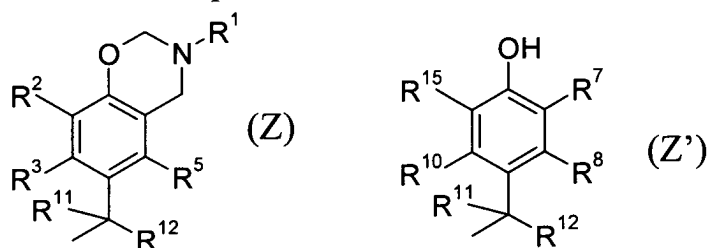


em que os substituintes R⁷, R⁸, R⁹ e R¹⁰ são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais

hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

e/ou com um ou mais dos mesmos ou diferentes tetraidrobenzoxazinas de fórmula geral I,

em que o substituinte R^4 pode também ser um radical de fórmula Z e o substituinte R^9 pode também ser um radical de fórmula Z'



em que os substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 e R^{10} são cada um como definidos acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, o substituinte R^{15} é hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio ou um radical $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila,

e em que os substituintes R^2 e R^3 ou R^3 e R^4 ou R^4 e R^5 , juntos com a subestrutura $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NR}^{13}-\text{CH}_2-$ ligada ao anel benzeno, podem também formar um segundo anel tetraidrooxazina, ou os substituintes R^2 e R^3 e R^4 e R^5 , juntos com as subestruturas $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NR}^{13}-\text{CH}_2-$ e $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NR}^{14}-\text{CH}_2-$ ligadas ao anel benzeno, podem também formar um segundo e um terceiro anel tetraidrooxazina, em que R^{13} e R^{14} são, cada um independentemente, radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} tenha de 13 a 3000 átomos de

carbono e os substituintes remanescentes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , quando eles forem radicais hidrocarbila, tenham cada um de 1 a 20 átomos de carbono

como estabilizadores para estabilizar material orgânico inanimado contra a ação da luz, oxigênio e calor foi encontrado.

A peculiaridade estrutural dos compostos fenólicos policíclicos, a serem usados de acordo com a presente invenção, é que eles compreendem pelo menos um radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, tendo de 13 a 3000 átomos de carbono como um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , que se originam das tetraidrobenzoxazinas I ou dos fenóis II usados. Em uma forma de realização preferida, este radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, tendo de 13 a 3000 átomos de carbono, é um radical poliisobutenila. Em uma outra forma de realização, o radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa mencionado pode também ser um radical C_{16} - C_{20} alquila ou alquenila. Em particular, este radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, que é preferivelmente um radical poliisobutenila, está presente em um anel oxazina ou em um anel benzeno na posição orto ou preferivelmente para ao grupo hidroxila fenólico, isto é, ele ocorre como substituinte R^1 ou R^2 ou R^4 ou R^7 ou R^9 ou R^{13} ou R^{14} . Este radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, que é preferivelmente um radical poliisobutenila, compreende preferivelmente de 21 a 3000 ou preferivelmente de 21 a 1000, especialmente de 26 a 3000 ou especialmente de 26 a 500, em particular de 30 a 3000 ou, em particular, de 30 a 250 átomos de carbono. No caso de radicais poliisobutenila, eles têm pesos moleculares médios numéricos M_n de 183 a 42000, preferivelmente de 500 a 15000, especialmente de 700 a 7000, em particular de 900 a 3000, muitíssimo preferivelmente de 900 a 1100.

Radicais C_{16} - C_{20} alquila ou alquenila adequados são apropriadamente os radicais dos correspondentes álcoois graxos saturados ou

insaturados, tendo de 16 a 20 átomos de carbono. Deve ser feita menção aqui, em particular, a n-hexadecila (palmitila), n-octadecila (estearila), n-eicosila, oleíla, linolina e linolenila, que usualmente ocorrem como misturas técnicas entre si, devido a sua origem natural.

5 O radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, tendo de 13 a 3000 átomos de carbono, mencionados, podem também ocorrer mais do que uma vez, por exemplo, duas vezes ou três vezes, nos compostos fenólicos policíclicos. Em uma forma de realização, um ou dois radicais poliisobutenila, tendo um peso molecular médio numérico particular M_n de 183 a 42000, 10 ocorrem na molécula como substituinte R^1 e/ou R^2 e/ou R^4 e/ou R^7 e/ou R^9 e/ou R^{13} e/ou R^{14} .

Os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , que não são substituintes, tendo de 13 a 3000 átomos de carbono ou radicais polisobutenila tendo um peso molecular médio 15 numérico M_n de 183 a 42000, são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou, quando eles forem radicais hidrocarbila, usualmente radicais hidrocarbila de cadeia relativamente curta, tendo de 1 a 20, preferivelmente de 1 a 12, em particular de 1 a 8, muitíssimo preferivelmente radicais C_1 - C_{14} lineares ou ramificados. Exemplos típicos dos 20 últimos são metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, 2-butila, sec-butila e terc-butila. Preferência muito particular é dada aqui a radicais metila e radicais terc-butila.

Tetraidrobenzoxazinas de compostos fenólicos policíclicos I, a serem usadas com preferência de acordo com a presente invenção, são 25 também aquelas em que os substituintes R^2 e/ou R^4 e/ou R^7 e/ou R^9 , que se originam das tetraidrobenzoxazinas I ou fenóis II usados, quando elas forem radicais hidrocarbila de cadeia relativamente curta, são radicais C_1 - C_{10} alquila lineares ou ramificados, especialmente radicais metila e/ou radicais terc-butila. Naturalmente, tais padrões de substituição são somente possíveis para

tetraidrobenzoxazinas I, tendo um total de um ou dois sistemas de anel tetraidrooxazina.

No radical de fórmula Z ou Z', os substituintes R^{11} e R^{12} são preferivelmente cada hidrogênio e/ou radicais C_1-C_4 alquila lineares ou ramificados, em particular radicais metila. Os compostos I e II, tendo um radical Z ou Z', em que $R^{11} = R^{12} =$ metila, derivam de bisfenol A [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano]. Como resultado da preparação, os compostos I, tendo um radical Z e os compostos I, tendo o radical Z' correspondente, podem também estar presentes como misturas.

Os radicais hidrocarbila, tendo de 1 a 3000 ou de 13 a 3000 átomos de carbono para os substituintes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{13}$ ou R^{14} , devem ser entendidos aqui como significando radicais hidrocarboneto de qualquer estrutura, que, por definição, podem também ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 . Um radical hidrocarbila típico, interrompido por um componente NR^6 , deriva de 3-(dimetilamino)propilamina. Em particular, os radicais hidrocarbila são radicais alquila, alquenila, cicloalquila, arila, alquilarila, alquenilarila ou arilalquila.

Interrupções no radical hidrocarbila por componentes NR^6 também significam aqueles radicais em que os componentes NR^6 foram inseridos formalmente dentro de uma ligação C-H na extremidade, isto é, por exemplo, substituintes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{13}$ ou R^{14} com um grupo extremo NH_2 . Tais radicais hidrocarbila derivam, por exemplo, de poliaminas tais como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, etc., em que um dos átomos de nitrogênio terminais é o átomo de nitrogênio do anel oxazina.

O termo "alquila" compreende grupos alquila de cadeia reta e ramificada. Exemplos de grupos alquila são, além dos radicais metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, 2-butila, sec-butila e terc-butila já mencionados

acima, em particular também n-pentila, 2-pentila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, 1,2-dimetilpropila, 1,1-dimetilpropila, 2,2-dimetilpropila, 2-etilpropil, n-hexila, 2-hexila, 2-metilpentila, 3-metilpentila, 4-metilpentila, 1,2-dimetilbutila, 1,3-dimetilbutila, 2,3-dimetilbutila, 1,1-dimetilbutila, 2,2-dimetilbutila, 3,3-dimetilbutila, 1,1,2-trimetilpropila, 1,2,2-trimetilpropila, 1-etilbutila, 2-etilbutila, 1-etil-2-metilpropila, n-heptila, 2-heptila, 3-heptila, 2-etilpentila, 1-propilbutila, n-octila, 2-etilhexila, 2-propilpentila, n-nonila, n-decila, n-dodecila, n-tridecila, n-tridecila, isotridecila, n-tetradecila (miristila), n-hexadecila (palmitila), n-octadecila (estearila) e n-eicosila.

10 Exemplos de radicais alquenila são vinila, 1-propenila, 2-propenila, oleíla, linolila e linolenila.

Exemplos de radicais cicloalquila são grupos C_5 - C_7 cicloalquila, tais como ciclopentila, ciclo-hexila e ciclo-heptila, que podem também ser substituídos por grupos alquila, por exemplo, radicais metila.

15 O termo “arila” compreende radicais hidrocarboneto aromáticos radicais monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos e policíclicos superiores, por exemplo, aqueles mencionados acima, para fornecer radicais alquilarila ou alquenilarila, estes radicais arila podendo também conter 1, 2, 3, 4 ou 5, preferivelmente 1, 2 ou 3 substituintes. Exemplos típicos são fenila, 20 tolila, xilila, mesitila, naftila, fluorenila, antracenila, fenantrenila, naftacenila e estirila. Um exemplo típico de um radical arilalquila é benzila.

25 Quando o radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, tendo de 13 a 3000 átomos de carbono, é um radical poliisobutenila, ele pode ser baseado em princípio em qualquer poliisobuteno comum e comercialmente disponível, que seja introduzido em uma maneira adequada na síntese das tetraidrobenzoxazinas I. Tal poliisobuteno tem um peso molecular médio numérico M_n de pelo menos 183. Preferência é dada a poliisobutenos tendo um peso molecular médio numérico M_n na faixa de 183 a 42000, mais preferivelmente de 500 a 15000, em particular de 700 a 7000,

especialmente de 900 a 3000 e, muitíssimo preferivelmente, de 900 a 1100. No contexto da presente invenção, o termo “poliisobuteno” também inclui isobutenos oligoméricos, tais como isobuteno dimérico, trimérico, tetramérico, pentamérico, hexamérico e heptamérico.

5 Os radicais poliisobutenila, incorporados dentro dos compostos fenólicos policíclicos usados de acordo com a presente invenção, preferivelmente derivam do poliisobuteno chamado “reativo”. Os poliisobutenos reativos diferem dos poliisobutenos convencionais pelo teor das duplas ligações terminais, isto é, de duplas ligações vinilideno [-CH-
10 $C(CH_3)=CH_2$] α -olefina) ou duplas ligações vinila [-CH=C(CH₃)₂] (β -olefina). Por exemplo, os poliisobutenos reativos compreendem pelo menos 50% em mol de duplas ligações terminais, baseadas no número total de macromoléculas de poliisobuteno. Preferência particular é dada a poliisobutenos tendo pelo menos 60% em mol e, em particular, tendo pelo
15 menos 80% em mol de duplas ligações terminais, com base no número total de macromoléculas de poliisobuteno. Além disso, os radicais poliisobutenila essencialmente homopoliméricos têm estruturas poliméricas uniformes. No contexto da presente invenção, isto é entendido significar sistemas poliisobuteno que são formados até um certo ponto de pelo menos 85% em
20 peso, preferivelmente até um certo ponto de pelo menos 90% em peso, mais preferivelmente a até um certo ponto de pelo menos 95% em peso e, em particular, até um certo ponto de pelo menos 99% em peso de unidades isobuteno da unidade repetidora [-CH₂C(CH₃)₂-].

25 Um outro aspecto preferido dos poliisobutenos que podem ser as moléculas precursoras dos compostos fenólicos policíclicos usados de acordo com a presente invenção é que eles são terminados por um grupo terc-butila [-CH₂C(CH₃)₃] até um ponto de pelo menos 15% em peso, especialmente até um ponto de pelo menos 50% em peso, em particular até um ponto de pelo menos 80% em peso.

Além disso, os poliisobutenos que preferivelmente servem como a base para as tetraidrobenzoxazinas I ou fenóis II, usados como material de partida para os compostos fenólicos policíclicos usados de acordo com a presente invenção, preferivelmente têm um índice de polidispersividade (PDI) de 1,05 a 10, preferivelmente de 1,05 a 3,0, em particular de 1,05 a 2,0. Polidispersividade é entendida como significando o quociente do peso molecular médio ponderal M_w e o peso molecular médio numérico M_n ($PDI = M_w/M_n$). Em uma forma de realização preferida, índice de polidispersividade PDI médio para os radicais poliisobutenila dos compostos fenólicos policíclicos é no máximo de 5 vezes, preferivelmente no máximo 3 vezes, especialmente no máximo 2 vezes, em particular no máximo 1,5 vezes o índice de polidispersividade PDI médio para os radicais poliisobutenila das tetraidrobenzoxazinas precursoras I e/ou fenóis II.

No contexto da presente invenção, poliisobutenos preferivelmente servindo como a base das tetraidrobenzoxazinas I ou fenóis II são entendidos significar todos os polímeros que são obteníveis pela polimerização catiônica e compreendem, na forma copolimerizada, preferivelmente pelo menos 60% em peso de isobuteno, mais preferivelmente pelo menos 80% em peso, em particular pelo menos 90% em peso e especialmente pelo menos 95% em peso de isobuteno. Além disso, os poliisobutenos podem compreender, na forma copolimerizada, mais isômeros buteno, tais como 1 ou 2-buteno, e também diferentes monômeros olefinicamente insaturados, que são compolimerizáveis com isobuteno sob condições de polimerização catiônica.

Cargas de alimentação de isobuteno adequadas para a preparação de poliisobutenos que podem servir como a base das tetraidrobenzoxazinas I ou fenóis II, são portanto tanto o próprio isobuteno como as correntes de hidrocarboneto C_4 isobutênicas, por exemplo, refinatos C_4 , frações C_4 da deidrogenação de isobuteno, frações C_4 dos craqueadores de

vapor, craqueadores FCC (FCC: Craqueamento Catalisado por Fluido), desde que eles tenham sido substancialmente liberados do 1,3-butadieno presente neles. Correntes de hidrocarboneto C_4 particularmente adequadas compreendem geralmente menos do que 500 ppm, preferivelmente menos do
5 que 200 ppm de butadieno. Quando frações C_4 são usadas como o material de partida, os hidrocarbonetos que não isobuteno assumem o papel de um solvente inerte.

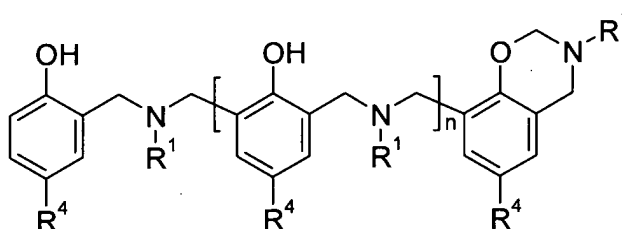
Monômeros úteis copolimerizáveis com isobuteno incluem vinilaromáticos tais como estireno e um α -metilestireno, C_1 - C_4 -alquilestirenos
10 tais como 2, 3 e 4 metilestireno e também 4-terc-butilestireno, isoolefinas tendo de 5 a 10 átomos de carbono, tais como 2-metilbuteno-1, 2-metilpenteno-1, 2-metilexeno-1, 2-etilpenteno-1, 2-etilexeno-1 e 2-propilepteno-1.

Poliisobutenos típicos que podem servir como a base das
15 tetraidrobenzoxazinas I ou fenóis II são, por exemplo, as marcas Glissopal[®] da BASF Aktiengesellschaft, p. ex., Glissopal 550, Glissopal 1000 e Glissopal 2300 e também as marcas Oppanol[®] da BASF Aktiengesellschaft, p. ex., Oppanol B10, B12 e B15.

Além dos radicais poliisobutenila, é também possível para os
20 radicais hidrocarbila de cadeia relativamente longa que ocorrem incluir aqueles que derivam de oligômeros ou polímeros de C_2 - C_{12} olefinas e têm uma média de 13 a 3000 átomos de carbono. Tais radicais hidrocarbila usualmente polidispersos com distribuição polimérica são, por exemplo, aqueles que derivam de etileno, propileno, buteno, estireno, metilestireno,
25 hexeno-1, octeno1, deceno-1 ou dodeceno-1. Eles podem ser radicais homo ou copolímero. Seu peso molecular médio numérico M_n é pelo menos 183; seu índice de polidispersividade PDI é tipicamente de 1,05 a 10. No caso de radicais de baixo peso molecular, em que M_n é de 183 a aproximadamente 500, eles podem também estar presentes na forma monodispersa.

Em uma forma de realização preferida, os compostos fenólicos policíclicos usados de acordo com a presente invenção têm um peso molecular médio M_n de 411 a 25000. Por exemplo, o peso molecular M_n de 411 representa os menores representantes dos compostos fenólicos policíclicos do contexto da presente invenção, especificamente bis-(orto ou para-hidroxibenzil)tridecilamina. Faixas particularmente preferidas para M_n são de 523 a 25000 ou de 523 a 17000, especialmente de 593 a 25000 ou de 593 a 10000, em particular de 649 a 25000 ou de 649 a 5000.

Exemplos de compostos fenólicos policíclicos típicos no contexto da presente invenção são como seguem, onde "PIB" indica um radical poliisobutenila derivado de um poliisobuteno de alta-reatividade (M_n 1000):



(IIIa) $n = 0$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{H}$

(IIIb) $n = 0$, $R^1 = \text{metila}$, $R^4 = \text{PIB}$

15 (IIIc) $n = 0$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{terc-butila}$

(IIId) $n = 1$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{H}$

(IIIe) $n = 1$, $R^1 = \text{metila}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIIf) $n = 1$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{terc-butila}$

(IIIg) $n = 2$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{H}$

20 (IIIh) $n = 2$, $R^1 = \text{metila}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIIi) $n = 2$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{terc-butila}$

(IIIj) $n = 3$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{H}$

(IIIk) $n = 3$, $R^1 = \text{metila}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIIl) $n = 3$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{terc-butila}$

25 (IIIm) $n = 4$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{H}$

(III n) $n = 4$, $R^1 = \text{metila}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIIo) $n = 4$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{terc-butila}$

(IIIp) $n = 5$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{H}$

(IIIq) $n = 5$, $R^1 = \text{metila}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIIr) $n = 5$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{terc-butila}$

5 (IIIs) $n = 6$, $R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{H}$

(IIIt) $n = 6$, $R^1 = \text{metila}$, $R^4 = \text{PIB}$

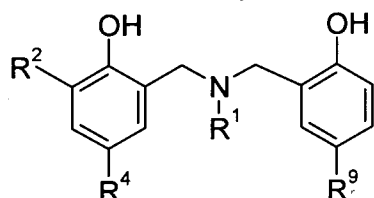
(IIIu) $n = R^1 = \text{PIB}$, $R^4 = \text{terc-butila}$

(IIIv) $n = 1$, $R^1 = \text{metila}$,

1 radical $R^4 = \text{PIB}$, 2 radicaais $R^4 = \text{terc-butila}$

10 (IIIw) $n = 8$, $R^1 = \text{metila}$,

1 radical = PIB, 9 radicaais $R^4 = \text{terc-butila}$



(IVa) $R^1 = \text{metila}$, $R^2 = \text{H}$, $R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{PIB}$

(IVb) $R^1 = \text{metila}$, $R^2 = R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{PIB}$

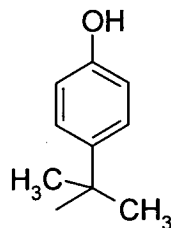
(IVc) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{H}$

15 (IVd) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = R^9 = \text{H}$

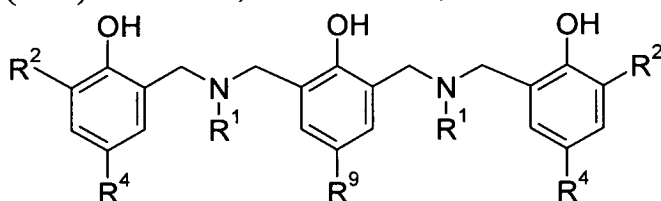
(IVe) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{h}$, $R^9 = \text{terc-butila}$

(IVf) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = \text{H}$, $R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{PIB}$

(IVg) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{PIB}$



(IVh) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^9 =$



(Va) $R^1 = \text{metila}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^9 = \text{PIB}$

(Vb) $R^1 = \text{metila}$, $R^2 = R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{PIB}$

(Vc) $R^1 = \text{metila}$, $R^2 = \text{terc-butila}$, $R^4 = \text{metila}$, $R^9 = \text{PIB}$

(Vd) $R^1 = R^2 = \text{metila}$, $R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{PIB}$

5 (Ve) $R^1 = 3\text{-(dimetilamino)propil}$, $R^2 = R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{PIB}$

(Vf) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = R^9 = \text{H}$

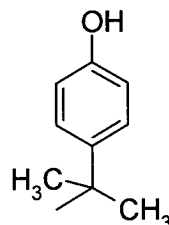
(Vg) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^9 = \text{terc-butila}$

(Vh) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{terc-butila}$, $R^9 = \text{H}$

(Vi) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = \text{H}$, $R^4 = R^9 = \text{terc-butila}$

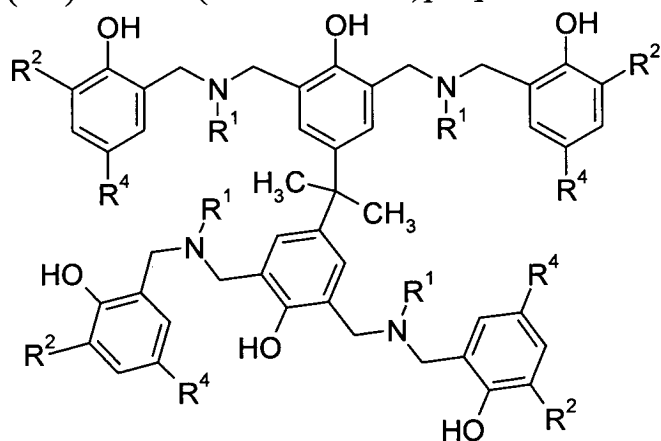
10 (Vj) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = R^9 = \text{terc-butila}$

(Vk) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^9 = \text{PIB}$



(Vm) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^9 =$

(Vn) $R^1 = 3\text{-(dimetilamino)propil}$, $R^2 = \text{terc-butila}$, $R^4 = \text{metila}$, $R^9 = \text{PIB}$



(VIa) $R^1 = \text{metila}$, $R^2 = \text{terc-butila}$, 3 radicais $R^4 = \text{terc-butila}$, 1 radical $R^4 =$

15 PIB

(VIb) $R^1 = \text{metila}$, $R^2 = \text{terc-butila}$, 3 radicais $R^4 = \text{metil}$, 1 radical $R^4 = \text{PIB}$

(VIc) $R^1 = \text{metila}$, 3 radicais $R^2 = \text{terc-butila}$, 1 radical $R^2 = \text{H}$, 3 radicais $R^4 = \text{terc-butila}$, 1 radical R^4 (no anel benzeno quando $R^2 = \text{H}$) = PIB

Os compostos fenólicos policíclicos descritos são usados de

acordo com a presente invenção como estabilizadores para estabilizar material orgânico inanimado contra a ação da luz, oxigênio e calor. Isto é entendido significar, em particular, seu modo de ação como antioxidantes no sentido convencional. Para este fim, estes compostos são incorporados dentro do material a ser estabilizado durante ou após sua produção e distribuídos tão homogeneamente quanto possível. A concentração destes compostos no material orgânico a ser estabilizado é geralmente de 0,0001 a 5% em peso, preferivelmente de 0,001 a 5% em peso, em particular de 0,01 a 2% em peso, especialmente de 0,05 a 1% em peso, com base no material orgânico.

Material orgânico inanimado é entendido significar, por exemplo, preparações cosméticas tais como pomadas e loções, formulações de medicamento tais como pílulas e supositórios, materiais de registro fotográfico, especialmente emulsões fotográficas, tintas e plásticos. Eles incluem ainda especialmente produtos de óleo mineral e combustíveis, por exemplo, combustível diesel, combustível de turbina, óleos de motor ou lubrificantes, óleos de caixa de engrenagem e graxas lubrificantes.

Exemplos de plásticos que podem ser estabilizados pelos compostos fenólicos policíclicos descritos incluem:

polímeros de mono ou diolefinas, tais como polietileno de baixa ou alta densidade, polipropileno, polibuteno linear-1, poliisopreno, polibutadieno e também copolímeros de mono ou diolefinas ou misturas dos polímeros mencionados;

poliestireno e copolímeros de estireno ou α -metilestireno com dienos e/ou derivativos acrílicos, por exemplo, estireno-butadieno, estireno-acrilonitrila (SAN), estireno-etil metacrilato, estireno-butadieno-etil acrilato, estireno-acrilonitrila-metacrilato, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) ou metil metacrilato-butadieno-estireno (MBS); polímeros contendo halogênio, por exemplo, polivinil cloreto, polivinil fluoreto, polivinilideno fluoreto e seus copolímeros;

polímeros que derivam de ácidos α,β -insaturados e seus derivados, tais como poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas e poliacrilonitrilas;

5 polímeros que derivam de álcoois insaturados e aminas ou de seus derivados de acila ou acetais, por exemplo, polivinil álcool e polivinil acetato;

poliuretanos, especialmente poliuretanos termoplásticos, poliamidas, poliuréias, polifenileno éteres, poliésteres, policarbonatos, polissulfonas, poliéter sulfonas e poliéter cetonas.

10 As tintas que podem ser estabilizadas com os compostos fenólicos policíclicos descritos incluem revestimentos tais como revestimentos de resina alquídica, revestimentos de dispersão, revestimentos de resina epóxi, revestimentos de poliuretano, revestimentos de resina acrílica e revestimentos de nitrato de celulose, ou vernizes tais como vernizes de
15 proteção de madeira.

Os compostos fenólicos policíclicos descritos são adequados em uma maneira particularmente vantajosa como estabilizadores de combustíveis de turbina (combustíveis de jato). Isto é também entendido significar seu modo de ação como antioxidantes no sentido convencional. Em
20 particular, em virtude de seu modo de ação como estabilizadores, eles servem para melhorar a estabilidade térmica dos combustíveis de turbina. Além disso, especialmente também em virtude de sua ação como estabilizadores, isto é, em sua propriedade como dispersantes, eles evitam depósitos no sistema de combustível e/ou sistema de combustão das turbinas. Os combustíveis de
25 turbina são usados em particular para operar turbinas de aviação.

A presente invenção fornece ainda uma composição de combustível de turbina, que compreende um combustível de turbina (combustível de jato) e pelo menos um dos compostos fenólicos policíclicos descritos.

A composição de combustível de turbina inventiva compreende uma maior parte de um combustível de turbina líquido, que é, por exemplo, um combustível de turbina usual em aviação civil ou militar. Estes incluem, por exemplo, combustíveis da designação Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, Jet Fuel JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 e JP-8+100. O Jet A e Jet A-1 são especificações de combustível de turbina comercialmente disponíveis, baseadas em querosene. As normas acompanhantes são ASTM D 1655 e DEF STAN 91-91. Jet B é um combustível de fração mais elevada, baseado em frações de nafta e querosene. JP-4 é equivalente a Jet B. JP-5, JP-7, JP-8 e JP-8+100 são combustíveis de turbina militar, como usados, por exemplo, pela Marinha e Força Aérea. Algumas destas normas referem-se a formulações que já compreendem outros aditivos tais como inibidores de corrosão, inibidores de congelamento, dissipadores estáticos etc.

Os compostos fenólicos policíclicos descritos podem ser adicionados ao combustível de turbina ou à composição de combustível de turbina individualmente, como misturas e, se apropriado, em combinação com outros aditivos por si conhecidos.

Aditivos adequados que podem estar presentes na composição de combustível de turbina inventiva compreendem tipicamente detergentes, inibidores de corrosão, outros antioxidantes tais como terc-butilfenóis estericamente impedidos, N-butilfenilenodiaminas ou N,N'-difenilamina e seus derivados, desativadores de metal tais como N,N'-disalicilieno-1,2-diamino-propano, solubilizantes, antiestáticos tais como Stadis 450, biocidas, agentes anti-congelamento tais como dietileno glicol metil éter e também misturas dos aditivos mencionados.

Aditivos preferidos no contexto da presente invenção são as classes de composto específicas (A), (B) e (C) detalhadas abaixo:

Os aditivos preferidos (A) são compostos que derivam de anidrido succínico e têm radicais hidrocarboneto de cadeia longa, tendo

geralmente de 15 a 700, em particular de 30 a 200 átomos de carbono. Estes compostos podem ter ainda grupos funcionais que são preferivelmente selecionados de grupos hidroxila, amino, amido e/ou imido. Aditivos preferidos são os derivados correspondentes de anidrido polialquenilsuccínico, que são obteníveis, por exemplo, reagindo-se polialquenos com anidrido maleico por uma rota térmica ou via os hidrocarbonetos clorados. O peso molecular médio numérico dos radicais hidrocarbonados de cadeia longa é preferivelmente em uma faixa de cerca de 200 a 10.000, mais preferivelmente de 400 a 5000, em particular de 600 a 3000 e especialmente de 650 a 2000. Estes radicais hidrocarbonados de cadeia longa preferivelmente derivam de poliisobutenos convencionais e especialmente dos poliisobutenos reativos supracitados. De particular interesse como aditivos (A) são os derivados de anidridos polialquenilsuccínicos com amônia, monoaminas, poliaminas, monoálcoois e polióis. As poliaminas preferidas para derivatização compreendem etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, propilenodiamina etc. Álcoois adequados compreendem álcoois monoídricos tais como etanol, alil álcool, dodecanol e benzil álcool, álcoois poliídricos tais como etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, 1,2-butanodiol, neopentil glicol, glicerol, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, manitol e sorbitol.

Derivativos de anidrido succínico (A), adequados como aditivos, são descritos, por exemplo, nas US 3 522 179, US 4 234 435, US 4 849 572, US 4 904 401, US 5 569 644 e US 6 165 235, que são totalmente incorporadas aqui por referência.

Aditivos preferidos (B) são ésteres de polialqueniltiofosfonato. O radical polialquenila destes ésteres preferivelmente tem um peso molecular médio numérico na faixa de cerca de 300 a 5000, mais preferivelmente de 400 a 2000 e, em particular, de 500 a 1500. O radical polialquenila deriva

preferivelmente de poliolefinas como já foi descrito como radical hidrocarbonado de cadeia longa para o componente (A). Eles são especialmente radicais polialquenila, que derivam de poliisobutenos convencionais ou reativos. Processos adequados para preparar
5 polialqueniltiofosfonato ésteres adequados, reagindo-se uma poliolefina com um agente de tiofosforilação, são descritos, por exemplo, na US 5 725 611, que é incorporada aqui por referência.

Aditivos preferidos (C) são adutos Mannich. Tais adutos são obtidos em princípio por reação Mannich de compostos hidroxila aromáticos,
10 especialmente fenol e derivados de fenol, com aldeídos e mono ou poliamidas. Eles são preferivelmente os produtos de reação de fenóis substituídos por poliisobuteno com formaldeído e mono ou poliaminas, tais como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, dimetilaminopropilamina etc. Adutos Mannich
15 adequados e processos para sua preparação são descritos, por exemplo, nas US 5 876 468, EP-A 831 141, EP-A 1 233 990 e EP-A 1 226 188, que são totalmente incorporadas aqui por referência.

A composição de combustível de turbina inventiva compreende os compostos fenólicos policíclicos descritos, em uma
20 quantidade de tipicamente de 0,0001 a 1% em peso, preferivelmente de 0,001 a 0,5% em peso, especialmente de 0,01 a 0,2% em peso e, em particular, de 0,01 a 0,1% em peso, com base na quantidade total da composição de combustível de turbina.

Cada um dos aditivos (A) a (C) e, se apropriado, outros
25 aditivos daqueles mencionados acima, pode tipicamente ser usado em quantidades de, em cada caso, 0,001 a 1% em peso, preferivelmente de 0,001 a 0,6% em peso e, em particular, de 0,0015 a 0,4% em peso, com base na quantidade total da composição de combustível de turbina.

A presente invenção provê ainda um concentrado de aditivo

para combustíveis de turbina (combustíveis de jato) que compreende pelo menos um dos compostos fenólicos policíclicos descritos e, se apropriado, pelo menos um diluente e, se apropriado, pelo menos um outro aditivo que é preferivelmente selecionado daqueles descritos acima. Em uma forma de
5 realização preferida, o concentrado aditivo inventivo e, em consequência, também a composição de combustível de turbina inventiva, compreende um ou mais aditivos do grupo de (A), (B) e (C), especialmente também suas misturas, tais como (A) + (B), (A) + (C), (B) + (C) e (A) + (B) + (C).

Diluentes adequados são, por exemplo, frações obtidas em
10 processamento de óleo bruto, tais como querosene, nafta ou óleos de base mineral. Também adequados são hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, tais como Solvent Naphtha pesado, Solvesso[®] ou Shellsol[®] e também misturas destes solventes e diluentes.

Os compostos fenólicos policíclicos descritos estão presentes
15 no concentrado aditivo inventivo preferivelmente em uma quantidade de 0,1 a 100% em peso, mais preferivelmente de 1 a 80% em peso e, em particular, de 10 a 70% em peso, com base no peso total do concentrado.

Os compostos fenólicos policíclicos descritos são também vantajosamente adequados como estabilizadores em combustíveis de gasolina
20 e em combustíveis de destilado médio, aqui especialmente em combustível diesel e óleo de aquecimento. Isto deve também ser entendido incluir seu modo de ação como antioxidantes no sentido convencional. Em particular, eles servem, em virtude de seu modo de ação, como estabilizadores, para melhorar a estabilidade térmica dos combustíveis de gasolina e combustíveis
25 de destilado médio. Em particular, em virtude de seu modo de ação como estabilizadores, isto é, em sua propriedade como dispersantes, eles também servem para evitar depósitos no sistema de combustível e/ou sistema de combustão de motores a gasolina ou diesel.

Possíveis combustíveis de motor de ciclo Otto incluem todas

as composições de combustível de motor de ciclo Otto comerciais. Um representante típico que deve ser mencionado aqui é o combustível de base Eurosuper, de acordo com EN 228, que é usual no mercado. Composições de combustível de gasolina da especificação de acordo com WO 00/47698 são também possíveis campos de uso para a presente invenção.

Possíveis combustíveis de destilado médio incluem todas as composições de combustível diesel e óleo de aquecimento comerciais. Combustíveis diesel são tipicamente refinados de óleo mineral, que geralmente têm uma faixa de ebulição de 100°C a 400°C. Estes são usualmente destilados tendo um ponto de 95% até 360°C ou mesmo superior. Eles podem também ser chamados “diesel de ultra baixo enxofre” ou “diesel de cidade”, caracterizados por um ponto de 95%, por exemplo, não mais do que 345°C e um teor de enxofre de não mais do que 0,005% em peso ou por um ponto de 95% de, por exemplo, 285°C e um teor de enxofre de não mais do que 0,001% em peso. Além dos combustíveis diesel obteníveis por refinação, cujos constituintes principais são parafinas de cadeia relativamente longa, combustíveis diesel adequados são também aqueles que são obteníveis por gaseificação de carvão de pedra ou liquefação de gás [combustíveis de “gás-liquefeito” (GTL)]. Também adequadas são misturas dos combustíveis diesel supracitados, com combustíveis renováveis, tais como biodiesel ou bioetanol. No presente momento, os combustíveis diesel com baixo teor de enxofre são de particular interesse, isto é, com um teor de enxofre menor do que 0,05% em peso, preferivelmente menor do que 0,02% em peso, em particular menor do que 0,005% em peso e especialmente menor do que 0,001% em peso de enxofre. Os combustíveis diesel podem também compreender água, por exemplo, em uma quantidade de até 20% em peso, por exemplo, na forma de microemulsões de diesel-água ou como o chamado “diesel branco”.

Óleos de aquecimento são, por exemplo, refinados de óleo

mineral de baixo enxofre ou ricos em enxofre ou destilados de carvão de pedra betuminosos ou destilados de carvão de pedra marrom, que tipicamente têm uma faixa de ebulição de 150 a 400°C. Os óleos de aquecimento podem ser óleo de aquecimento padrão de acordo com a DIN 51603-1, que tem um
5 teor de enxofre de 0,005 a 0,2% em peso, ou os óleos de aquecimento de baixo enxofre, tendo um teor de enxofre de 0 a 0,005% em peso. Exemplos de óleo de aquecimento incluem, em particular, óleo de aquecimento para caldeiras de combustão de óleo doméstico ou óleo de aquecimento EL.

Os compostos fenólicos policíclicos descritos podem ser
10 adicionados ao combustível de base particular, especialmente ao combustível de gasolina ou ao combustível diesel, sozinhos ou na forma de pacotes de aditivos de combustível, por exemplo, os chamados pacotes de desempenho diesel. Tais pacotes são concentrados de aditivos de combustível e geralmente compreendem, além dos solventes, uma série de outros componentes como
15 coaditivos, por exemplo, óleos veículo, aperfeiçoadores do fluxo frio, inibidores de corrosão, desemulsificadores, desembaçadores, antiespumas, outros aperfeiçoadores do número cetânico, outros aperfeiçoadores de combustão, antioxidantes ou estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desativadores de metal, solubilizantes, marcadores e/ou corantes.

20 Em uma forma de realização preferida, o combustível de gasolina aditivado ou combustível diesel, além dos compostos fenólicos policíclicos descritos, compreende, como mais aditivos de combustível, em particular pelo menos um detergente, referido a seguir como componente (D).

Detergentes ou aditivos de detergentes tipicamente referem-se
25 aos inibidores de deposição para combustíveis. Os detergentes são preferivelmente substâncias anfífilas, que têm pelo menos um radical hidrocarboneto hidrofóbico, tendo um peso molecular médio numérico (M_n) de 85 a 20.000, especialmente de 300 a 5000 e, em particular, de 500 a 2500 e pelo menos um componente polar que é selecionado de

(Da) grupos mono ou poliamino, tendo até 6 átomos de nitrogênio, pelo menos um átomo de nitrogênio tendo propriedades básicas;

(Db) grupos nitro, se apropriado em combinação com grupos hidroxila;

5 (Dc) grupos hidroxila em combinação com grupos mono ou poliamino, pelo menos um átomo de nitrogênio tendo propriedades básicas;

(Dd) grupos carboxila ou seus sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso;

10 (De) grupos ácido sulfônico ou seus sal de metal alcalino ou metal alcalino terroso;

(Df) componentes de polióxido-C₂-C₄-alquilenos, que são terminados por grupos hidroxila, grupos mono ou poliamino, pelo menos um átomo de nitrogênio tendo propriedades básicas ou por grupos carbamato;

15 (Dg) grupos de éster carboxílico;

(Dh) componentes que derivam de anidrido succínico e têm grupos hidroxila e/ou amido e/ou amido e/ou imido; e/ou

(Di) componentes obtidos por reação Mannich de fenóis substituídos com aldeídos e mono ou poliaminas.

20 O radical hidrocarboneto hidrofóbico dos aditivos detergentes acima, que assegura a adequada solubilidade da composição de óleo combustível, tem um peso molecular médio numérico (M_n) de 85 a 20 000, especialmente de 300 a 5000, em particular de 500 a 2500. Radicais hidrocarboneto hidrofóbicos típicos, especialmente em conjunto com os

25 componentes polares (Da), (Dc), (Dh) e (Di), incluem grupos alquila ou alquenila de cadeia relativamente longa, especialmente o radical polipropenila, polibutenila e poliisobutenila, cada um tendo M_n = de 300 a 5000, especialmente de 500 a 2500, em particular de 700 a 2300.

Exemplos dos grupos acima de aditivos detergentes incluem os

seguintes:

Aditivos compreendendo grupos mono ou poliamino (Da) são preferivelmente polialquenomono ou polialquenopoliaminas baseadas em polipropeno ou polibuteno ou poliisobuteno convencionais (isto é, tendo predominantemente duplas ligações internas), tendo M_n = de 300 a 500. Quando polibuteno ou poliisobuteno tendo predominantemente duplas ligações internas (usualmente na posição- β e γ) são usados como materiais de partida na preparação dos aditivos, uma possível rota preparativa é por cloração e subsequente aminação ou por oxidação da dupla ligação com ar ou ozônio, para fornecer o composto carbonila ou carboxila e subsequente aminação sob condições redutivas (hidrogenação). As aminas usadas aqui para a aminação podem ser, por exemplo, amônia, monoaminas ou poliaminas, tais como dimetilaminopropilamina, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina. Aditivos correspondentes, baseados em polipropeno são descritos, em particular no WO-A-94/24231.

Outros aditivos preferidos compreendendo grupos monoamino (Da) são os produtos de hidrogenação dos produtos de reação de poliisobutenos, tendo um grau médio de polimerização P = de 5 a 100 com óxidos de nitrogênio ou misturas de óxidos de nitrogênio e oxigênio, como descrito em particular no WO -A-97/03946.

Outros aditivos preferidos compreendendo grupos monoamino (Da) são os compostos obteníveis de epóxidos de poliisobuteno por reação com aminas e subsequente desidratação e redução dos amino álcoois, como descrito em particular em DE-A-196 20 262.

Aditivos compreendendo grupos nitro (Db), se apropriado em combinação com grupos hidroxila, são preferivelmente produtos de reação de poliisobutenos tendo um grau médio de polimerização P = de 5 a 100 ou de 10 a 100 com óxidos de nitrogênio ou misturas de óxidos de nitrogênio e

oxigênio, como descrito em particular em WO-A-96/03367 e WO-a-96/03479. Estes produtos de reação são geralmente misturas de nitropoliisobutenos puros (p. ex., α,β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mistos (p. ex., α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

5 Aditivos compreendendo grupos hidroxila em combinação com grupos mono ou poliamino (Dc) são, em particular, produtos de reação de poliisobuteno epóxidos, obteníveis de poliisobuteno tendo preferivelmente duplas ligações predominantemente terminais e M_n = de 300 a 5000, com amônia ou mono ou poliaminas, como descrito em particular em EP-A-476
10 485.

 Aditivos compreendendo grupos carboxila ou seus sal de metal alcalino ou metal alcalino terroso (Dd) são preferivelmente copolímeros de C_2 - C_{40} olefinas com anidrido maleico, que têm uma massa molar total de 500 a 20.000 e cujos grupos carboxila, alguns ou todos, foram convertidos nos sal
15 de metal alcalino ou metal alcalino terroso e qualquer resto dos grupos carboxila foi reagido com álcoois ou aminas. Tais aditivos são descritos, em particular, pelo EP-A-307 815. Tais aditivos servem principalmente para evitar desgaste de sede de válvula e podem, como descrito no WO-A-87/01126, vantajosamente ser usados em combinação com detergentes de
20 combustível costumeiros, tais como poli(iso)butenoaminas ou polieteraminas.

 Aditivos compreendendo grupos ácido sulfônico ou seus sal de metal alcalino ou metal alcalino terroso (De) são preferivelmente sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso de um sulfossuccinato de alquila, como descrito, em particular, no EP-A-639 632. Tais aditivos servem
25 principalmente para evitar desgaste de sede de válvula e podem ser usados vantajosamente em combinação com detergentes de combustível costumeiros, tais como poli(iso)butenoaminas ou polieteraminas.

 Aditivos compreendendo componentes polióxi- C_2 - C_4 -alquilenos (Df) são preferivelmente poliéteres ou poliéter aminas que são

obteníveis por reação de C₂-C₆₀ alcanóis, C₆-C₃₀ alcanodióis, mono ou di-C₂-C₃₀ alquilaminas, C₁-C₃₀ alquilociclo-hexanóis ou C₁-C₃₀ alquilfenóis com de 1 a 30 mol de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e/ou óxido de butileno por grupo hidroxila ou grupo amino e, no caso das poliéter aminas, por
 5 subsequente aminação redutiva com amônia, monoaminas ou poliaminas. Tais produtos são descritos em particular no EP-A-310 875, EP-A 356 725, EP-A-700 985 e US-A-4 877 416. No caso de poliéteres, tais produtos também têm propriedades de óleo veículo. Exemplos típicos destes são butoxilatos de tridecanol, butoxilatos de isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol e
 10 butoxilatos de poliisobutenol e propoxilatos e também os correspondentes produtos de reação com amônia.

Aditivos compreendendo grupos éster carboxílico (Dg) são preferivelmente ésteres de ácidos mono, di ou tri-carboxílicos com alcanóis ou polióis de cadeia longa, em particular aqueles tendo uma viscosidade
 15 mínima de 2 mm²/s a 100°C, como descrito em particular em DE-A-38 38 918. Os ácidos mono, di ou tricarboxílicos usados podem ser ácidos alifáticos ou aromáticos e álcoois de éster particularmente adequados ou éster polióis são representantes de cadeia longa, tendo, por exemplo, de 6 a 24 átomos de carbono. Representantes típicos dos ésteres são adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos e trimelitatos de isooctanol, de isononanol de isodecanol e
 20 isotridecanol. Tais produtos também têm propriedades de óleo veículo.

Aditivos compreendendo componentes derivados de anidrido succínico e tendo grupos hidroxila e/ou amino e/ou amido e/ou imido (Dh) são preferivelmente derivativos correspondentes de anidrido succínico alquil
 25 ou alquenil substituído e especialmente os correspondentes derivativos de anidrido polisobutenilsuccínico, que são obteníveis por reação de poliisobuteno convencional ou altamente reativo, tendo M_n = de 300 a 5000 com anidrido maleico por uma rota térmica ou via o poliisobuteno clorado. Interesse particular liga-se a derivativos com poliaminas alifáticas, tais como

etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina. Os componentes tendo grupos hidroxila e/ou amino e/ou amido e/ou imido são, por exemplo, grupos ácido carboxílico, amidas ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di ou poliaminas que, além da
 5 função amida, também têm grupos amina livres, derivados de ácido succínico tendo uma função ácida e uma amida, carboximidas com monoaminas, carboximidas com di ou poliaminas que, além da função amida, também têm grupos amina livres, ou diimidas que são formadas pela reação de di ou poliaminas com dois derivados de ácido succínico. Tais aditivos de
 10 combustível são descritos em particular no US-A-4 849 572.

Os aditivos detergentes do grupo (Dh) são preferivelmente os produtos de reação de anidridos succínicos alquil ou alquenil-substituídos, especialmente dos anidridos poliisobutenilsuccínicos, com aminas e/ou álcoois. Eles são, assim, derivados que são derivados de anidrido alquil,
 15 alquenil ou polisobutenilsuccínico e têm grupos amino e/ou amido e/ou imido e/ou hidroxila. Observamos que estes produtos de reação não são somente obteníveis quando anidrido succínico substituído é usado, mas também quando ácido succínico substituído ou derivados de ácido adequados, tais como haletos de succinila ou ésteres succínicos, são usados.

Em uma forma de realização preferida, o combustível aditivado compreende pelo menos um detergente baseado em um succinimida substituído por poliisobutenila. De especial interesse são as imidas com poliaminas alifáticas. Poliaminas particularmente preferidas são etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, pentaetilenexamina e,
 20 em particular, tetraetilenopentamina. O radical poliisobutenila tem um peso molecular médio numérico M_n de preferivelmente 500 a 5000, mais preferivelmente de 500 a 2000 e, em particular, de cerca de 1000.

Aditivos compreendendo componentes (Di) obtidos por reação Mannich de fenóis substituídos com aldeídos e mono ou poliaminas são

preferivelmente produtos de reação de fenóis substituídos por poliisobuteno com formaldeído e mono ou poliaminas, tais como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina ou dimetilaminopropilamina. Os fenóis substituídos por poliisobutenila podem
5 originar-se de poliisobuteno convencional ou altamente reativo, tendo $M_n =$ de 300 a 5000. Tais “bases de poliisobuteno-Mannich” são descritas em particular no EP-A-831 141.

Os aditivos detergentes (D) mencionados juntos com os compostos fenólicos policíclicos descritos são preferivelmente usados em
10 combinação com pelo menos um óleo veículo.

Óleos veículo minerais adequados são as frações obtidas em processamento de óleo bruto, tais como lubrificante desparafinado de alta viscosidade ou óleos de base, tendo viscosidades, por exemplo, de classe SN 500 – 2000; porém também hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos
15 parafínicos e alcoxilcanóis. Igualmente útil é uma fração que é obtida no refino de óleo mineral e é conhecida como “óleo de hidrocraqueamento” (fração de destilado a vácuo, tendo uma faixa de ebulição de cerca de 360 a 500°C, obtível de óleo mineral natural, que foi cataliticamente hidrogenado sob alta pressão e isomerizado e também desparafinado). Igualmente
20 adequado são misturas dos óleos veículo minerais.

Exemplos de óleos veículo sintéticos adequados são selecionados de: poliolefinas (poli-alfa-olefinas ou poli(olefina(s) internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, poliéter aminas alifáticas, poliéteres
25 iniciados com alquilfenol, poliéter aminas iniciadas com alquilfenol e ésteres carboxílicos de alcanóis de cadeia longa.

Exemplos de poliolefinas adequadas são polímeros de olefina tendo $M_n =$ de 400 a 1800, em particular baseados em polibuteno ou poliisobuteno (hidrogenado ou não hidrogenado).

Exemplos de poliéteres ou polieteraminas adequados são

preferivelmente compostos compreendendo componentes de polióxido-C₂-C₄-alquilenos, que são obteníveis reagindo-se C₂-C₆₀ alcanóis, C₆-C₃₀ alcanodióis, mono ou di-C₂-C₃₀-alquilaminas, C₁-C₃₀ alquilciclo-hexanóis ou C₁-C₃₀ alquilfenóis com de 1 a 30 mol de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e/ou óxido de butileno por grupo hidroxila ou grupo amino e, no caso de poliéter aminas, por subsequente aminação redutiva com amônia, monoaminas ou poliaminas. Tais produtos são descritos, em particular, nas EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 e US-A-4.877.416. Por exemplo, as poliéter aminas usadas podem ser poli-C₂-C₆-alquilenos óxido aminas ou seus derivativos funcionais. Exemplos típicos delas são butoxilatos de tridecanol ou butoxilatos de isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol e também butoxilatos e propoxilatos de poliisobutenol e também os correspondentes produtos de reação com amônia.

Exemplos de ésteres carboxílicos de alcanóis de cadeia longa são, em particular, ésteres de ácidos mono, di ou tricarboxílicos com alcanóis ou polióis de cadeia longa, como descrito em particular no DE-A-38 38 918. Os ácidos mono, di ou tricarboxílicos usados podem ser ácidos alifáticos ou aromáticos; álcoois ou polióis de éster adequados são em particular representantes de cadeia longa tendo, por exemplo, de 6 a 24 átomos de carbono. Representantes típicos dos ésteres são adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos e trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol e isotridecanol, por exemplo, di-(n- ou isotridecil) ftalato.

Outros sistemas de óleo veículo adequados são descritos, por exemplo, nos DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 e EP-A-0 548 617.

Exemplos de óleos veículo sintéticos particularmente adequados são poliéteres iniciados com álcool, tendo de cerca de 5 a 35, por exemplo, de cerca de 5 a 30 unidades C₃₋₆ óxido de alquilenos, por exemplo, selecionadas de unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno e óxido

de isobutileno ou suas misturas. Exemplos não limitativos de álcoois de partida adequados são alcanóis ou fenóis de cadeia longa, substituídos por alquila de cadeia longa, em que o radical de alquila de cadeia longa é, em particular, um radical C₆-C₁₈ alquila de cadeia reta ou ramificada. Exemplos preferidos incluem tridecanol e nonilfenol.

Outros óleos veículo sintéticos adequados são alquilfenóis alcoxilados, como descritos em DE-A-10 102 913.

Óleos veículo preferidos são óleos veículo sintéticos, preferência particular sendo dada a poliéteres.

O aditivo detergente (D) ou uma mistura de diferentes aditivos detergentes deste tipo é adicionado ao combustível aditivado em uma quantidade total de preferivelmente de 10 a 2000 ppm em peso, mais preferivelmente de 20 a 1000 ppm em peso, mesmo mais preferivelmente de 50 a 500 ppm em peso e, em particular, de 50 a 200 ppm em peso, por exemplo, de 70 a 150 ppm em peso.

Quando um óleo veículo é usado adicionalmente, ele é adicionado ao combustível aditivado inventivo em uma quantidade de preferivelmente 1 a 1000 ppm em peso, mais preferivelmente de 10 a 500 ppm em peso e, em particular, de 20 a 100 ppm em peso.

Aperfeiçoadores de fluxo frio adequados como outros coaditivos são, por exemplo, copolímeros de etileno com pelo menos um outro monômero insaturado, por exemplo, copolímeros de etileno-vinil acetato.

Inibidores de corrosão adequados como outros coaditivos são, por exemplo, ésteres succínicos, em particular com polióis, derivados de ácido graxo, por exemplo, ésteres oleicos, ácidos graxos oligomerizados e etanolaminas substituídas.

Desemulsificadores adequados como outros coaditivos são, por exemplo, os sais de metal alcalino e metal alcalino terroso de

fenolsulfonatos e naftalenosulfonatos substituídos por alquila e os sais de metal alcalino e metal alcalino terroso do ácido graxo e também alcoxilatos de álcool, p. ex., etoxilatos de álcool, alcoxilatos de fenol, p. ex., terc-butilfenol etoxilatos ou terc-pentilfenol etoxilatos, ácido graxo, alquilfenóis, produtos de
 5 condensação de óxido de etileno e óxido de propileno, p.ex., copolímeros em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno, polietilenoiminas e polissiloxanos.

Desembaçadores adequados como outros coaditivos são, por exemplo, condensados de fenol-formaldeídos alcoxilados.

10 Antiespumas adequadas com outros coaditivos são, por exemplo, polissiloxanos modificados por poliéter.

Aperfeiçoadores do número cetânico e aperfeiçoadores da combustão adequados como outros coaditivos são, por exemplo, alquil nitratos, p. ex., ciclo-hexil nitrato e especialmente 2-etilexil nitrato e
 15 peróxidos, p. ex., di-terc-butil peróxido.

Antioxidantes adequados como outros coaditivos são, por exemplo, fenóis substituídos, p. ex., 2,6-di-terc-butilfenol e 2,6-di-terc-butil3-metilfenol e fenilenodiaminas, p. ex., N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina.

Desativadores metálicos adequados como outros coaditivos
 20 são, por exemplo, derivados de ácido salicílico, p. ex., N,N'-dissalicilideno-1,2-propanodiamina.

Solventes adequados, especialmente para pacotes aditivos de combustível são, por exemplo, solventes orgânicos não polares, especialmente hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, por exemplo, tolueno, xilenos,
 25 “aguarrás mineral” e as misturas de solventes técnicos com os nomes Shellsol[®] (fabricante: Royal Dutch/Shell Group), Exxol[®] (fabricante: ExxonMobil) e Solvent Naphtha. Também úteis aqui, especialmente em uma mistura com os solventes orgânicos não-polares mencionados, são solventes orgânicos polares, em particular álcoois tais como 2-etilexanol, decanol e

isotridecanol.

Quando os coaditivos e/ou solventes mencionados são também usados em combustível de gasolina ou combustível diesel, eles são usados nas quantidades costumeiras para eles.

5 Os compostos fenólicos policíclicos descritos são também adequados particular e vantajosamente como estabilizantes de lubrificantes. Lubrificantes ou composições lubrificantes serão entendidos aqui como significando óleos de motor, óleos lubrificantes, óleos de transmissão, incluindo óleos manuais ou automáticos e composições fluídicas relacionadas,
10 que servem para lubrificar mecanicamente partes móveis – usualmente como o metal. Estabilização é entendida aqui significar em particular a melhoria da oxidação e estabilidade no envelhecimento das composições lubrificantes, isto é, sua ação como antioxidantes em particular. Além disso ou alternativamente, os compostos fenólicos policíclicos descritos melhoram a
15 estabilidade no cisalhamento das composições lubrificantes, isto é, os compostos fenólicos policíclicos espessam as composições lubrificantes mais eficazmente. Em alguns casos, os compostos fenólicos policíclicos descritos também atuam como dispersantes em composições lubrificantes.

A presente invenção fornece ainda uma composição
20 lubrificante que compreende componentes usuais para ela e pelo menos um dos compostos fenólicos policíclicos descritos. A composição lubrificante inventiva compreende os compostos fenólicos policíclicos descritos em uma quantidade de tipicamente 0,001 a 20% em peso, preferivelmente de 0,01 a 10% em peso, especialmente de 0,05 a 8% em peso e, em particular, de 0,1 a
25 50% em peso, com base na quantidade total da composição lubrificante.

As composições lubrificantes economicamente mais significantes são óleos de motor e também óleos de transmissão, incluindo óleos manuais e automáticos. Os óleos de motor consistem tipicamente de óleos de base mineral, que compreendem predominantemente constituintes

paraфинicos e são produzidos na refinaria por elaboração e processos de purificação dispendiosamente inconvenientes, tendo uma fração de aproximadamente 2 a 10% em peso de aditivos (com base no conteúdo da substância ativa). Para aplicações específicas, por exemplo, aplicações de elevada temperatura, os óleos de base mineral podem ser substituídos parcial ou totalmente por componentes sintéticos, tais como ésteres orgânicos, hidrocarbonetos sintéticos tais como oligômeros de olefina, poli- α -olefinas ou poliolefinas de óleos de hidrocraqueamento. Os óleos de motor também têm que ter viscosidades suficientemente elevadas em altas temperaturas, a fim de assegurar efeito de lubrificação impecável e boa selagem entre o cilindro e o pistão. Além disso, as propriedades de fluxo dos óleos de motor têm que tais que o motor possa ser iniciado sem qualquer problema a baixas temperaturas. Os óleos de motor têm que ser estáveis na oxidação e devem gerar somente pequenas quantidades de produtos de decomposição em forma líquida ou sólida e depósitos mesmo sob condições difíceis condições de trabalho. Os óleos de motor dispersam sólidos (comportamento do dispersante), evitam depósitos (comportamento detergente), neutralizam os produtos de reação ácidos e formam uma película protetora sobre as superfícies metálicas do motor. Os óleos de motor são tipicamente caracterizados por classes de viscosidade (classes SAE).

Com respeito a seus componentes e aditivos básicos, óleos de transmissão incluindo óleos manuais e automáticos têm uma composição similar à dos óleos de motor. A força é transmitida no sistema de engrenagens ou caixas de engrenagens a um alto grau através da pressão líquida do óleo de transmissão entre os dentes. O óleo de transmissão, portanto, tem que ser de modo que suporte altas pressões por períodos prolongados, sem decomposição. Além das propriedades de viscosidade, desgaste, resistência à pressão, fricção, estabilidade no cisalhamento, tração e desempenho de funcionamento são os parâmetros cruciais aqui.

Além dos compostos fenólicos policíclicos a serem usados no contexto da presente invenção, os óleos de motor e óleos de transmissão, incluindo óleos manuais e automáticos, geralmente também compreendem pelo menos um porém usualmente alguns ou todos os aditivos listados abaixo, nas quantidades costumeiras para eles (que são citadas em parênteses em% em peso, com base na composição lubrificante total):

(a) antioxidantes (de 0,1 a 5%):

compostos de enxofre, por exemplo, produtos de reação de terpenos (α -pineno), óleos resinosos ou polibutenos de baixo peso molecular com enxofre, dialquil sulfetos, dialquil trissulfetos, polissulfetos, diaril sulfetos, tióis modificados, mercaptobenzimidazóis, mercaptotriazinas, derivados de tiofeno, xantatos, dialquilditiocarbamatos de zinco, tioglicóis, tioaldeídos, dibenzil dissulfeto, alquilfenol sulfetos, dialquilfenol sulfetos ou ácidos carboxílicos contendo enxofre

compostos de fósforo, por exemplo, triaril e trialquil fosfitos, dialquil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato ou piperazidas do ácido fosfônico

compostos de enxofre-fósforo, por exemplo, dialquilditiofosfatos de zinco (os dialquilditiofosfatos de metal também atuam como inibidores de corrosão e aditivos de elevada pressão em óleos lubrificantes) ou produtos de reação de pentassulfeto de fósforo com terpenos (α -pineno, dipenteno), polibutenos, olefinas ou ésteres insaturados, derivados de fenol, por exemplo, mono, bis ou trisfenóis estericamente impedidos, fenóis policíclicos estericamente impedidos, polialquilfenóis, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol ou metileno-4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol) (os derivados de fenol são com freqüência usados em combinação com antioxidantes baseados em enxofre ou baseados em amina)

aminas, por exemplo, arilaminas tais como difenilamina, fenil- α -naftilamina ou 4,4'-tetrametildiaminodifenilmetano

desativadores de metal no sentido mais estreito, por exemplo, N-salicilidenoetilamina, N,N'-disalicilidenoetilenodiamina, N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina, trietilenodiamina, ácido etilenodiaminotetracético, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido glicólico, lecitina, derivados de tiadiazol, imidazol ou pirazol

(b) aperfeiçoadores do índice de viscosidade (de 0,05 a 10%), por exemplo: poliisobutenos tendo um peso molecular de tipicamente 10 000 a 45 000, polimetacrilatos tendo um peso molecular de tipicamente 15000 a 100.000, homo e copolímeros de 1,3-dienos, tais como butadieno ou isopreno, tendo um peso molecular de tipicamente 80.000 a 100.000, copolímeros de 1,3-dieno-estireno tendo um peso molecular de tipicamente 80.000 a 100.000, polímeros de anidrido maleico-estireno em forma esterificada, tendo um peso molecular de tipicamente 60.000 a 120.000, polímeros conformados em estrela com estrutura semelhante a bloco, em virtude de unidades compostas de dienos conjugados e monômeros aromáticos, tendo um peso molecular de tipicamente 200.000 a 500.000, polialquilestirenos tendo um peso molecular de tipicamente 80.000 a 150.000, poliolefinas compostas de etileno e propileno ou terpolímeros de estireno-ciclopentadieno-norborneno, tendo um peso molecular de tipicamente 60.000 a 140.000

(c) depressores do ponto de vertação (aperfeiçoadores do fluxo a frio) (de 0,03 a 1%), por exemplo, aromáticos bicíclicos tais como naftaleno com diferentes radicais alquila de cadeia longa, polimetacrilatos com de 12 a 18 átomos de carbono no radical álcool, um grau de ramificação entre 10 a 30% em peso e um peso molecular médio de 5000 a 500.000, alquilfenóis de cadeia longa e dialquilaril ftalatos ou copolímeros de diferentes olefinas

(d) detergentes (aditivos HD) (de 0,2 a 4%), por exemplo, naftenatos de cálcio, naftenatos de chumbo, naftenatos de zinco e naftenatos de manganês, dicloroestearatos de cálcio, fenilestearatos de cálcio,

clorofenilestearatos de cálcio, produtos de sulfonação de alquilaromáticos, tais como dodecilbenzeno, sulfonatos de petróleo, sulfonatos de sódio, sulfonatos de cálcio, sulfonatos de bário ou sulfonatos de magnésio, sulfonatos, fenatos e carboxilatos neutros, básicos e superbaseados, salicilatos, sais de metal de alquilfenóis e sulfetos de alquilfenol, fosfatos, 5 tiofosfatos ou derivativos do ácido alquenilfosfônico

(e) dispersantes sem cinzas (de 0,5 a 10%), por exemplo, condensados Mannich de alquilfenol, formaldeído e polialquilenopoliaminas, produtos de reação de anidridos poliisobutenilsuccínicos com compostos de poliidroxila ou poliaminas, copolímeros de alquil metacrilatos com 10 dietilaminoetil metacrilato, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiridina ou 2-hidroxietil metacrilato ou copolímeros de vinil acetato-fumarato

(f) aditivos de elevada pressão (aditivos de extrema pressão) (de 0,2 a 2,5%), por exemplo, parafinas cloradas com teor de cloro de 40 a 15 70% em peso, ácido graxo clorado (especialmente tendo grupos extremos de triclorometila), dialquil hidrogenfosfitos, triaril fosfitos, aril fosfatos tais como tricresil fosfato, dialquil fosfatos, trialquil fosfatos tais como tributil fosfato, trialquilsulfinas, ésteres difosfóricos, nitroaromáticos, derivativos de aminofenol do ácido naftênico, ésteres carbâmicos, derivativos do ácido 20 ditiocarbâmico, 1,2,3-triazóis substituídos, misturas de benzotriazol e anidrido alquilsuccínico ou anidrido alquilmaleico, polímeros de 1,2,4-tiadiazol, dissulfeto de morfolinobenzotiadiazol, alquil sulfetos clorados, olefinas sulfurizadas, cloronaftalenos sulfurizados, alquil tiocarbonatos clorados, sulfetos e polissulfetos orgânicos, tais como bis(4-clorobenzil) dissulfeto e 25 tetraclorodifenil sulfeto, tricloraacroleína mercaptais ou especialmente dialquilditiofosfatos de zinco (ZDDPs)

(g) modificadores de fricção (de 0,05 a 1%), especialmente compostos solúveis-óleo polar, que geram uma camada fina sobre a superfície friccional pela adsorção, por exemplo álcoois graxos, amidas graxas, sais de

ácido graxo, alquil ésteres do ácido graxo ou glicerídeos do ácido graxo.

(h) aditivos antiespuma (de 0,0001 a 0,2%), por exemplo, silicones líquidos, tais como polidimetilsiloxanos ou polietileno glicol éteres e sulfetos

5 (i) desemulsificantes (de 0,1 a 1%), por exemplo, dinonilnaftalenossulfonatos na forma de seus sais de metal alcalino e metal alcalino terroso

(j) inibidores de corrosão (também conhecidos como desativadores de metal) (de 0,01 a 2%), por exemplo, aminas terciárias e seus
 10 sais, imino ésteres, amida oximas, diaminometanos, derivados de ácidos graxos saturados ou insaturados com alcanolaminas, alquilaminas, sarcosinas, imidazolinas, alquilbenzotriazóis, derivados de dimercaptotiadiazol, diaril fosfatos, ésteres tiofosfóricos, sais neutros de n-C₈-C₁₈-alquilaminas primárias ou cicloalquilaminas com dialquil fosfatos tendo grupos C₅-C₁₂ alquila
 15 ramificados, sulfonatos de metal alcalino terroso neutros ou básicos, naftenatos de zinco, mono e dialquilaril sulfonatos, dinonilnaftalenossulfonatos de bário, lanolina (gordura de lã), sais de metal pesado do ácido naftênico, ácido dicarboxílico, ácidos graxos insaturados, ácidos hidróxi graxos, ésteres do ácido graxo, monooleatos de pentaeritritila e
 20 monooleatos de sorbitano, O-estearoilalcanolaminas, derivados do ácido poliisobutenilsuccínico ou dialquilditiofosfatos de zinco e dialquilditiocarbamatos de zinco

(k) emulsificantes (de 0,01 a 1%), por exemplo, ácido carboxílico de cadeia longa, insaturado, naturalmente ocorrente, ácido
 25 carboxílico sintético, sulfonamidas, N-oleilsarcosina, ácido alcanossulfamidoacético, dodecilbenzenossulfonato, sais de amônio alquilados de cadeia longa, tais como cloreto de dimetildodecilbenzilamônio, sais de imidazolinio, alquil, alquilaril, acil, alquilamino e acilaminopoliglicóis ou mono e dietanolaminas aciladas de cadeia longa

(l) corantes e aditivos de fluorescência (de 0,001 a 0,2%)

(m) conservantes (de 0,001 a 0,5%)

(n) aperfeiçoadores do odor (de 0,001 a 0,2%).

Formulações de óleo de motor prontas para uso típicas e óleo

5 de transmissão, incluindo óleo manual e automático, formulações do contexto da presente invenção tendo a seguinte composição, os dados para os aditivos relativos aos teores de substância ativa e a soma de todos os componentes sempre adicionando-se até 100% em peso:

10 • de 80 a 99,3% em peso, em particular de 90 a 98% em peso de base de óleo de motor ou óleo de transmissão, incluindo óleo manual ou automático, base (óleos de base minerais e/ou componentes sintéticos), incluindo as frações de solvente e diluente para os aditivos

• de 0,1 a 8% em peso de compostos fenólicos policíclicos como estabilizadores

15 • de 0,2 a 4% em peso, em particular de 1,3 a 2,5% em peso de detergentes do grupo (d)

• de 0,5 a 10% em peso, particularmente de 1,3 a 6,5 em peso de dispersantes do grupo (e)

20 • de 0,1 a 5% em peso, particularmente de 0,4 a 2,0% em peso de antioxidantes do grupo (a) e/ou aditivos de elevada pressão do grupo (f) e/ou modificadores de fricção do grupo (g)

• de 0,05 a 10% em peso, particularmente de 0,2 a 1,0% em peso de aperfeiçoadores do índice de viscosidade do grupo (b)

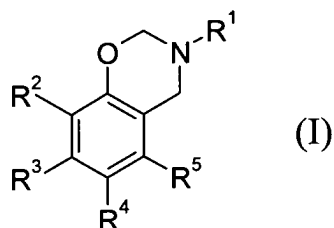
25 • de 0 a 2% em peso de outros aditivos dos grupos (c) e (h) a (n).

A presente invenção também fornece um processo para preparar os compostos fenólicos policíclicos descritos, que compreende reagir a tetraidrobenzoxazina (I) com um ou mais dos mesmos ou diferentes fenóis II e /ou com uma ou mais da mesma ou diferentes tetraidrobenzoxazinas I a

temperaturas de 60 a 250°C, particularmente de 90 a 150°C, na ausência ou na presença de um solvente inerte, por exemplo, um hidrocarboneto aromático, tal como tolueno ou xileno.

Uma vez que alguns dos compostos fenólicos policíclicos descritos são novas substâncias, estas próprias novas substâncias também fazem parte do assunto da presente invenção.

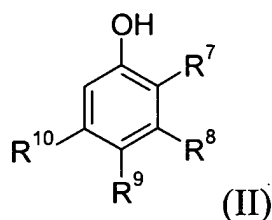
Os compostos fenólicos policíclicos tendo pelo menos um radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, tendo pelo menos 26 átomos de carbono, são novos. A presente invenção portanto também fornece compostos fenólicos policíclicos que têm até 20 anéis de benzeno por molécula e são obteníveis reagindo-se uma tetraidrobenzoxazina da fórmula geral I



em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1 - C_4 , e

em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

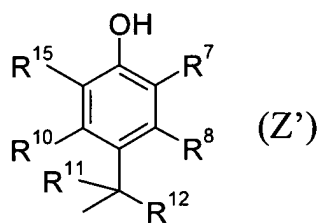
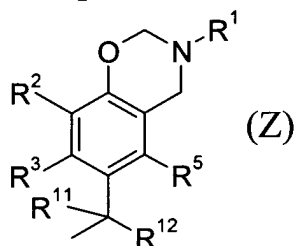
com um ou mais do mesmo ou diferentes fenóis de fórmula geral II



em que os substituintes R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

e/ou com uma ou mais da mesma ou diferentes tetraidrobenzoxazinas da fórmula geral I,

onde o substituinte R^4 pode também ser um radical da fórmula Z e o substituinte R^9 pode também ser um radical da fórmula Z'

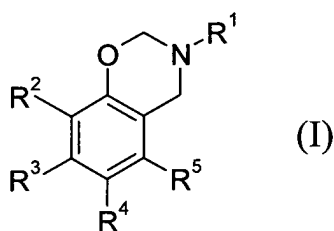


em que cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 e R^{10} é como definido acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina da fórmula geral I, o substituinte R^{15} é hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina da fórmula geral I, e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são, cada um, hidrogênio ou um radical alquila C_1 - C_{10} , e em que os substituintes R^2 e R^3 ou R^3 e R^4 ou R^4 e R^5 juntos com a sub-estrutura $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ ligada ao anel benzeno, podem também formar um segundo anel tetraidrooxazina, ou os substituintes R^2 e R^3 e R^4 e R^5 , juntos com as sub-estruturas $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ e $-O-CH_2-NR^{14}-CH_2-$ ligadas ao anel benzeno, podem também formar um segundo e um terceiro anel tetraidrooxazina, onde R^{13} e R^{14} são, cada um independentemente, radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um

ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} tenha de 26 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , quando forem radicais hidrocarbila, tenham cada um, de 1 a 20 átomos de carbono.

Os compostos fenólicos policíclicos tendo pelo menos um radical hidrocarbila de cadeia relativamente longa, tendo uma média de pelo menos 13 átomos de carbono, que derivam de oligômeros ou de polímeros de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, são novos. A presente invenção, portanto, também fornece compostos fenólicos policíclicos que têm até 20 anéis de benzeno por molécula e são obteníveis reagindo-se uma tetraidrobenzoxazina da fórmula geral I

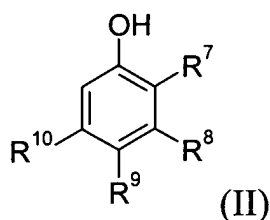


em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 ,

onde R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$, e

em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

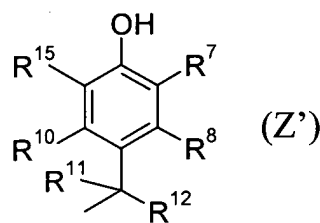
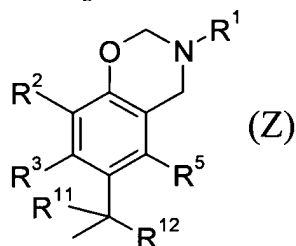
com um ou mais do mesmo ou diferentes fenóis da fórmula geral II



em que os substituintes R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

e/ou com um ou mais do mesmo ou diferentes tetraidrobenzoxazinas de fórmula I,

onde o substituinte R^4 pode também ser um radical de fórmula Z e o substituinte R^9 pode também ser um radical de fórmula Z'



em que cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 e R^{10} é como definido acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, o substituinte R^{15} é hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são, cada um, hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{10} ,

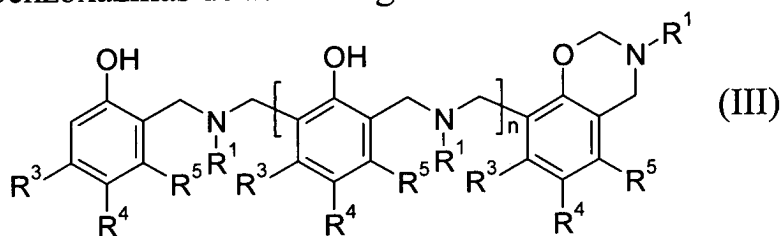
e em que os substituintes R^2 e R^3 ou R^3 e R^4 ou R^4 e R^5 , juntos com a sub-estrutura $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ ligada ao anel benzeno, pode também formar um segundo anel tetraidrooxazina, ou os substituintes R^2 e R^3 e R^4 e R^5 , juntos com as sub-estruturas $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ e $-O-CH_2-NR^{14}-CH_2-$ ligadas ao anel benzeno, podem também formar um segundo e um terceiro anel tetraidrooxazina, onde R^{13} e R^{14} são, cada um independentemente, radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000

átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} tenha em média de 13 a 3000 átomos de carbono e derive de oligômeros ou polímeros de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, e os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , quando forem radicais hidrocarbila, tenham, em cada caso, de 1 a 20 átomos de carbono.

Geralmente tais radicais hidrocarbila polidispersos com distribuição polimérica, que têm em média de 13 a 3000 átomos de carbono e derivam de oligômeros ou polímeros de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, são, por exemplo, aqueles que derivam de etileno, propileno, buteno, isobuteno, estireno, metilestireno, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 ou dodeceno-1. Eles podem ser radicais homo- ou copoliméricos. Seu peso molecular médio numérico M_n é pelo menos 183, seu índice de polidispersibilidade PDI tipicamente de 1,05 a 10. No caso de radicais de baixo peso molecular com M_n de 183 a aproximadamente 500, eles podem também estar presentes na forma monodispersa. De particular interesse são os radicais hidrocarbila polidispersos com distribuição polimérica, que derivam de isobuteno.

A presente invenção ainda fornece oligo- e politetraidrobenzoxazinas de fórmula geral III



em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou pode ser interrompido por um ou mais

componentes NR^6 ,

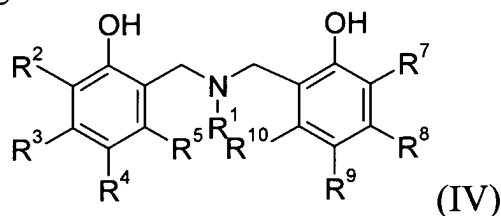
onde R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1 - C_4 ,

em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima, e

em que n é um inteiro de 0 a 18,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^3 , R^4 ou R^5 tenha de 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^3 , R^4 ou R^5 , quando forem radicais hidrocarbila, tenham, em cada caso, de 1 a 20 átomos de carbono.

A presente invenção ainda fornece compostos fenólicos bicíclicos de fórmula geral IV



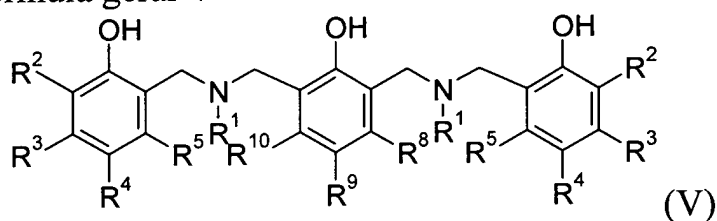
em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou pode ser interrompido por um ou mais componentes NR^6 ,

onde R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1 - C_4 ,

em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} tenha de 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} , quando forem radicais hidrocarbila, tenham, em cada caso, de 1 a 20 átomos de carbono.

A presente invenção ainda fornece compostos fenólicos tricíclicos de fórmula geral V

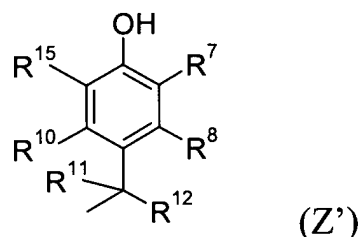


em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou pode ser interrompido por um ou mais componentes NR^6 ,

onde R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1 - C_4 ,

em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo do O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , onde R^6 é como definido acima,

onde o substituinte R^9 pode também ser um radical de fórmula



em que cada um dos substituintes R^7 , R^8 e R^{10} é como definido acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical derivado de uma

tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, o substituínte R^{15} é hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são, cada um, hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{10} e

5 com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} tenha de 13 a 3000, preferivelmente de 26 a 3000, átomos de carbono, e os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 e R^{10} , quando forem radicais hidrocarbila, tenham, cada um, de 1 a 20 átomos de carbono.

10 A invenção será ilustrada com detalhes com referência aos exemplos não limitantes que seguem.

Exemplos de preparação

Exemplo 1: Composto de fórmula Vb, reagindo-se 4-poliisobutenilfenol com 3-metil-6,8-di-terc-butiltetraidrobenzoxazina

15 Um frasco de quatro gargalos de 500 ml foi inicialmente carregado com 120 g de 4-poliisobutenilfenol (baseado no poliisobuteno de elevada reatividade comercialmente disponível como Glissopal® 1000 com um M_n de 1000) à temperatura ambiente em 100 ml de tolueno. 52 g de 3-metil-6,8-di-terc-butiltetraidrobenzoxazina foram rapidamente adicionados. O

20 conteúdo do frasco foi aquecido ao refluxo e agitado sob refluxo por 2 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, o conteúdo do frasco foi lavado com metanol e a fase de tolueno foi concentrada por evaporação a 150°C e 5 mbar. 113 g de produto foram obtidos na forma de um óleo claro, transparente, viscoso.

25 ^1H NMR(400 MHz, 16 scans, $CDCl_3$):

Os sinais de tetraidrobenzoxazina ($\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-CH_2-N(-CH_3)-CH_2-O-$; $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-CH_2-N(-CH_3)-CH_2-O-$;) e o sinal para um orto próton de 4-poliisobutenilfenol ($\delta = 6,70$ ppm) desapareceram completamente; os prótons de benzila estão presentes na faixa de $\delta = 3,8-3,5$

ppm, os prótons do grupo N-metila na faixa de $\delta = 2,6-2,0$ ppm e os prótons aromáticos na faixa de $\delta = 6,9-7,2$ ppm.

Exemplo 2:

5 Composto de fórmula Ve, reagindo-se 4-poliisobutenilfenol com 3-(dimetilamino)propil-6,8-di-terc-butiltetraidrobenzoxazina

Um frasco de quatro gargalos de 1000 ml foi inicialmente carregado com 170 g de 4-poliisobutenilfenol (baseado no poliisobuteno de elevada reatividade comercialmente disponível como Glissopal® 1000 com um M_n de 1000) à temperatura ambiente em 100 ml de tolueno. 100g de 3-(dimetilamino)propil-6,8-di-terc-butiltetraidrobenzoxazina foram rapidamente adicionados. O conteúdo do frasco foi aquecido ao refluxo e agitado sob refluxo por 2 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, o conteúdo do frasco foi lavado com metanol e a fase de tolueno foi concentrada por evaporação a 90°C e 5 mbar. 225 g de produto foram obtidos na forma de um
15 óleo claro, transparente, viscoso.

^1H NMR (400 MHz, 16 scans, CDCl_3):

5-10% de sinais de tetraidrobenzoxazina residual ($\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}$; $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$) e um pequeno sinal residual para um orto próton de 4-poliisobutenilfenol ($\delta =$
20 6,70 ppm) apresentam 90 a 95% de conversão; os prótons de benzila estão presentes na faixa de $\delta = 3,8-3,4$ ppm, os prótons dos grupos N-metila e N-metileno na faixa de $\delta = 2,6-2,0$ ppm e os prótons aromáticos na faixa de $\delta = 7,0-7,3$ ppm.

Exemplo 3:

25 Composto de fórmula Vc, reagindo-se 4-poliisobutenilfenol com 3,6-dimetil-8-terc-butiltetraidrobenzoxazina

Um frasco de quatro gargalos de 1000 ml foi inicialmente carregado com 240 g de 4-poliisobutenilfenol (baseado no poliisobuteno de elevada reatividade comercialmente disponível como Glissopal® 1000 com

um M_n de 1000) à temperatura ambiente em 200 ml de tolueno. 88 g de 3,6-dimetil-8-terc-butiltetraidrobenzoxazina foram rapidamente adicionados. O conteúdo do frasco foi aquecido ao refluxo e agitado sob refluxo por 2 horas. A fase de tolueno foi concentrada por evaporação a 150°C e 5 mbar. 313 g de produto foram obtidos na forma de um óleo claro, transparente, viscoso.

^1H NMR (400 MHz, 16 varreduras, CDCl_3):

Sinais de tetraidrobenzoxazina residual ($\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$; $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$) e um pequeno sinal residual para um orto próton de 4-poliisobutenilfenol ($\delta = 6,70$ ppm) apresentam 80% de conversão; os prótons de benzila estão presentes na faixa de $\delta = 3,8-3,4$ ppm, os prótons do grupo N-metila na faixa de $\delta = 2,6-2,0$ ppm e os prótons aromáticos na faixa de $\delta = 7,0-7,3$ ppm.

Exemplo 4:

	<u>Composto</u>	<u>de</u>	<u>fórmula</u>	<u>IIIv,</u>	<u>reagindo-se</u>	<u>3-metil-6-</u>
15	<u>poliisobuteniltetraidrobenzoxazina</u>			<u>com</u>		<u>3-metil-6-terc-</u>
	<u>butiltetraidrobenzoxazina</u>					

Um bulbo evaporador de 500 ml foi inicialmente carregado com 100 g de 3-metil-6-poliisobuteniltetraidrobenzoxazina (baseado no poliisobuteno de elevada reatividade comercialmente disponível como Glissopal® 1000 com um M_n de 1000) à temperatura ambiente em 200 ml de tolueno. 16,4 g de 3-metil-6-terc-butiltetraidrobenzoxazina foram rapidamente adicionados. O tolueno foi destilado em um evaporador rotativo a 100°C / 5 mbar e a mistura foi agitada a 160°C / 900 mbar por 4 horas. 110 g de produto foram obtidos na forma de um óleo viscoso.

^1H NMR (400 MHz, 16 varreduras, CDCl_3):

Com base na integral dos prótons de metila (benzoxazina: 2,45-2,65 ppm; 2-hidróxi-benzilamina: 2,05-2,30 ppm), duas unidades fenol são unidas a uma benzoxazina.

Exemplo 5:

Composto de fórmula IIIw, reagindo-se 3-metil-6-poliisobuteniltetraidrobenzoxazina com 3-metil-6-terc-butiltetraidrobenzoxazina

Um bulbo evaporador de 500 ml foi inicialmente carregado com 50 g de 3-metil-6-poliisobuteniltetraidrobenzoxazina (baseado no poliisobuteno de elevada reatividade comercialmente disponível como Glissopal® 1000 com um M_n de 1000) à temperatura ambiente em 200 ml de tolueno. 41 g de 3-metil-6-terc-butiltetraidrobenzoxazina foram rapidamente adicionados. O tolueno foi destilado em um evaporador rotativo a 100°C / 5 mbar e a mistura foi agitada a 160°C / 900 mbar por 4 horas. 75 g de produto foram obtidos na forma de um óleo viscoso.

^1H NMR (400 MHz, 16 varreduras, CDCl_3):

Com base na integral dos prótons de metila (benzoxazina: 2,45-2,65 ppm; 2-hidróxi-benzilamina: 2,05-2,30 ppm), 9 unidades fenol são unidas a uma benzoxazina.

Exemplo 6:

Composto de fórmula VIc, reagindo-se 3-metil-6-poliisobuteniltetraidrobenzoxazina e 3-metil-6,8-di-terc-butiltetraidrobenzoxazina com bisfenol A

Em um frasco de quatro gargalos de 1000 ml, 130 g de 3-metil-6-poliisobuteniltetraidrobenzoxazina (baseada no poliisobuteno de elevada reatividade comercialmente disponível como Glissopal® 1000 com um M_n de 1000), 78,5 g de 3-metil-6,8-di-terc-butiltetraidrobenzoxazina, 22,8 g de bisfenol A e 200 ml de tolueno foram agitados sob refluxo por 2 horas. O conteúdo do frasco foi concentrado por evaporação a 140°C e 5 mbar. 194,5 g de produto foram obtidos na forma de um óleo claro, transparente, viscoso.

^1H NMR (400 MHz, 16 varreduras, CDCl_3):

5% de sinais de tetraidrobenzoxazina residual ($\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}$; $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$) e um

pequeno sinal residual para um orto próton de bisfenol A ($\delta = 6,60$ ppm) apresentam 95% de conversão; os prótons de benzila estão presentes na faixa de $\delta = 3,8-3,4$ ppm, os prótons dos grupos N-metila na faixa de $\delta = 2,6-2,0$ ppm e os prótons aromáticos na faixa de $\delta = 6,7-7,3$ ppm.

5 Exemplo 7:

Composto de fórmula Vn, reagindo-se 4-poliisobutenilfenol com 3-(dimetilamino)propil-6-metil-8-terc-butiltetraidrobenzoxazina

Um frasco de quatro gargalos de 1000 ml foi inicialmente carregado com 300 g de 4-poliisobutenilfenol (baseado no elevadamente reativo poliisobuteno comercialmente disponível como Glissopal® 1000 com um M_n de 1000) à temperatura ambiente em 190 g de Solvesso® 150 (Solvent Naphtha heavy). 145 g de 3-(dimetilamina)propil-6-metil-8-terc-butiltetraidrobenzoxazina foram rapidamente adicionados. O conteúdo do frasco foi agitado a 150°C por 4 horas. 630 g de uma solução colorida clara, transparente, do produto (70% em peso de teores sólidos) foram obtidos. Para a determinação analítica, uma amostra foi concentrada por evaporação a 150°C e 3 mbar.

^1H NMR (400 MHz, 16 varreduras, CDCl_3):

Sinais de tetraidrobenzoxazina residual ($\delta = 4,80$ ppm, 2H, - $\text{CH}_2\text{-N(-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O}$; $\delta = 3,91$ ppm, 2H, - $\text{CH}_2\text{-N(-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$) e um pequeno sinal residual para um orto próton de 4-poliisobutenilfenol ($\delta = 6,70$ ppm) apresentam 95% de conversão; os prótons de benzila estão presentes na faixa de $\delta = 3,8-3,4$ ppm, os prótons do grupo N-metila na faixa de $\delta = 2,6-2,0$ ppm e os prótons aromáticos na faixa de $\delta = 6,7-7,3$ ppm.

25 Exemplos de uso

Exemplo 8: Teste da estabilidade térmica do combustível de turbina (combustível de jato)

Um combustível de turbina da especificação Jet A-1, de acordo com DEF STAN 91-91 e ASTM D 1655 foi usado. A aditivação foi

realizada em cada caso com 100 mg/l dos compostos dos exemplos de preparação 1 a 6.

Em um frasco de três gargalos que foi equipado com agitador, condensador de refluxo e termômetro, 5 l de ar foram primeiro passados à temperatura ambiente através de 150 ml do combustível para ser examinado dentro de 1 h. Subseqüentemente, o combustível foi aquecido a 140°C com um banho de óleo e agitado nesta temperatura por mais 5 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, a quantidade inteira de combustível foi filtrada através de um filtro de membrana de 0,45 µm. Subseqüentemente, o resíduo de filtro foi gravimetricamente determinado após secar em um gabinete de secagem a 115 °C por 45 min e subseqüentemente secar sob pressão reduzida em um secador por 2 horas:

Valor em branco (sem aditivo): 8,9 mg

aditivado de acordo com a invenção com 100 mg /l em cada caso dos seguintes compostos:

Composto de fórmula Vb (exemplo de preparação 1):	1,8 mg
Composto de fórmula Ve (exemplo de preparação 2):	1,0 mg
Composto de fórmula Vc (exemplo de preparação 3):	1,0 mg
Composto de fórmula IIIv (exemplo de preparação 4):	1,6 mg
Composto de fórmula IIIw (exemplo de preparação 5):	2,5 mg
Composto de fórmula VIc (exemplo de preparação 6):	1,0 mg

O uso do aditivo usado de acordo com a invenção reduziu claramente a quantidade de partículas formadas por esforço térmico no combustível de turbina.

Exemplo 9: Melhoria da estabilidade térmica do combustível de turbina (combustível de jato)

Um combustível de turbina baseado na especificação Jet A-1, de acordo com DEF STAN 91-91 e ASTM D 1655 foi usado. A estabilidade térmica foi testada pelo método de ponto de ruptura JFTOT, de acordo com

ASTM D 3241. Para combustível de turbina não aditivado, um valor de 250°C foi determinado. Com combustíveis que foram aditivados com 100 mg/l, em cada caso de um aditivo usado de acordo com a invenção e listados abaixo, os seguintes valores foram medidos:

- 5 Composto de fórmula Vb (exemplo de preparação 1): 280°C
- Composto de fórmula Ve (exemplo de preparação 2): 260°C
- Composto de fórmula Vc (exemplo de preparação 3): 280°C

Exemplo 10: Teste de compatibilidade com água do combustível de turbina

- 10 Os compostos de fórmula Vb do exemplo de preparação 1 e o mesmo combustível de turbina que no exemplo 8 e 9 foram usados.

De acordo com DIN 51415 e ASTM D 1094, a compatibilidade com a água do combustível de turbina e, conseqüentemente, a tendência indesejada de formar emulsões, foram determinadas após a adição de 100 mg/l do composto de fórmula Vb. Para este fim, 80 ml do combustível de turbina aditivado e 20 ml de água foram agitados intensamente de uma maneira definida. Isto foi seguido por avaliação visual das camadas de separação de fase após, em cada caso, 1, 5, 30 e 60 minutos. Tão cedo quanto 5 minutos após a adição de água, a separação completa de combustível e água foi obtida; nenhuma fração de emulsão permaneceu.

20 Exemplo 11: Teste das propriedades de separação da água do combustível de turbina

Um combustível de turbina da especificação Jet A-1, de acordo com DEF STAN 91-91 e ASTM D 1655 foi usado. A tendência dos combustíveis de turbina quanto às suas propriedades de separação da água foi testada para ASTM D 3948 (teste “MSEP”). O aspecto característico destas medições é o uso de um filtro de coalescência padrão com medição da opacidade final da fase do combustível. Na medição, os aditivos usados de acordo com a invenção foram testados em combinação com o antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (“BHT”) e o desativador de metal N,N’-

disalicilideno-1,2-diaminopropano em um solvente comum para esta finalidade. A dosagem dos aditivos usados de acordo com a invenção foi, em cada caso, 215 mg/l (com base em seus 100% de teor de substância ativa). As seguintes classificações para o comportamento da opacidade foram
5 determinadas [escala de avaliação relativa de 0 (pior marca) a 100 (melhor marca)]:

Valor em branco (sem aditivo): 98

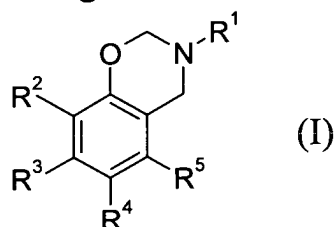
composto de fórmula Vb (exemplo de preparação 1): 97

Composto de fórmula Vc (exemplo de preparação 3): 98

10 Não ocorreu nenhuma deterioração, em comparação com o combustível de turbina não aditivado.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de compostos fenólicos policíclicos que têm até 20 núcleos de benzeno por molécula e são obteníveis reagindo-se uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I

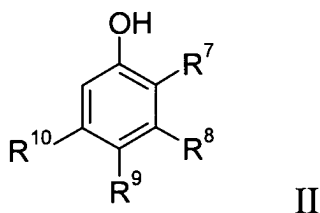


em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 ,

em que R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical C_1-C_4 alquila e

em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

com um ou mais dos mesmos ou diferentes fenóis de fórmula geral II

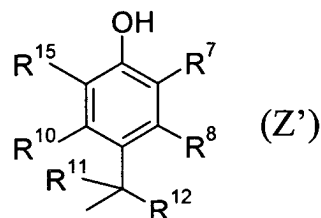
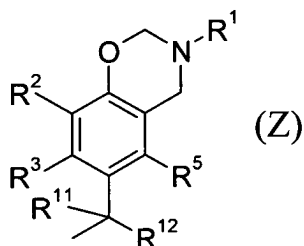


em que os substituintes R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

e/ou com um ou mais das mesmas ou diferentes

tetraidrobenzoxazinas de fórmula geral I,

em que o substituinte R^4 pode também ser um radical de fórmula Z e o substituinte R^9 pode também ser um radical de fórmula Z'



em que os substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 e R^{10} são cada um como definidos acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, o substituinte R^{15} é hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio ou um radical C_1 - C_{10} alquila,

e em que os substituintes R^2 e R^3 ou R^3 e R^4 ou R^4 e R^5 , juntos com a subestrutura $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ ligada ao anel benzeno, podem também formar um segundo anel tetraidrooxazina, ou os substituintes R^2 e R^3 e R^4 e R^5 , juntos com as subestruturas $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ e $-O-CH_2-NR^{14}-CH_2-$ ligadas ao anel benzeno, podem também formar um segundo e um terceiro anel tetraidrooxazina, em que R^{13} e R^{14} são, cada um independentemente, radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} tenha de 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes remanescentes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , quando eles forem radicais hidrocarbila, tenham cada um de 1 a 20 átomos de carbono

caracterizado pelo fato de ser empregado como estabilizadores para

estabilizar material orgânico inanimado contra a ação da luz, oxigênio e calor.

2. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} ser um radical poliisobutenila tendo um peso molecular médio numérico M_n de 183 a 42000.

3. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de um ou dois radicais poliisobutenila, tendo um peso molecular médio numérico M_n de 183 a 42000, ocorrerem na molécula como substituinte R^1 e/ou R^2 e/ou R^4 e/ou R^7 e/ou R^9 e/ou R^{13} e/ou R^{14} .

4. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de os substituintes remanescentes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , que não são substituintes, terem de 13 a 3000 átomos de carbono ou radicais poliisobutenila tendo um peso molecular médio numérico M_n de 183 a 42000, serem, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou, quando eles forem radicais hidrocarbila, radicais C_1 - C_4 alquila lineares ou ramificados.

5. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de ter um peso molecular médio numérico M_n de 285 a 25000.

6. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de o índice de polidispersividade PDI médio para os radicais poliisobutenila dos compostos fenólicos policíclicos ser no máximo de 5 vezes o índice de polidispersividade/PDI médio para os radicais poliisobutenila das tetraidrobenzoxazinas precursoras I e/ou fenóis II.

7. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com as reivindicações 1 a 6, dito uso caracterizado pelo fato de ser como

estabilizadores em combustíveis de turbina (combustíveis de jato).

8. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de ser como estabilizadores para melhorar a estabilidade térmica dos combustíveis de turbina.

5 9. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com a reivindicação 7, dito uso caracterizado pelo fato de ser como estabilizadores em combustíveis de turbina, para reduzir depósitos no sistema de combustível e/ou sistema de combustão de turbinas.

10 10. Composição de combustível de turbina, caracterizada pelo fato de compreender um combustível de turbina (combustível de jato) e pelo menos um composto fenólico policíclico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

15 11. Concentrado de aditivo para combustíveis de turbina (combustíveis de jato), dito concentrado caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um composto fenólico policíclico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 e, se apropriado, pelo menos um diluente e, se apropriado, pelo menos um aditivo.

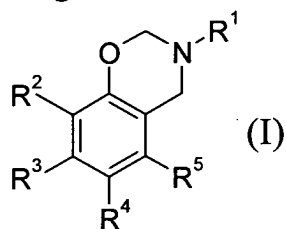
20 12. Uso de compostos fenólicos policíclicos de acordo com as reivindicações 1 a 6, dito uso caracterizado pelo fato de ser como estabilizadores para melhorar a estabilidade na oxidação e envelhecimento e/ou para melhorar a estabilidade no cisalhamento das composições lubrificantes.

25 13. Composição lubrificante, caracterizada pelo fato de compreender os componentes costumeiros para esta finalidade e pelo menos um composto fenólico policíclico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

14. Processo para preparar compostos fenólicos policíclicos como definidos nas reivindicações 1 a 6, dito processo caracterizado pelo fato de compreender reagir a tetraidrobenzoxazina I com um ou mais dos mesmos

ou diferentes fenóis II e/ou com um ou mais dos mesmos ou diferentes tetraidrobenzoxazinas I, em temperaturas de 60 a 250°C, na ausência ou na presença de um solvente inerte.

15. Compostos fenólicos policíclicos, caracterizados pelo fato de terem até 20 núcleos de benzeno por molécula, obteníveis reagindo-se uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I

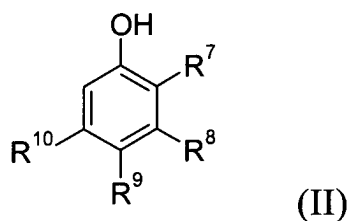


em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 ,

- 10 em que R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical C_1-C_4 alquila e

- em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por
- 15 um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

com um ou mais dos mesmos ou diferentes fenóis de fórmula geral II

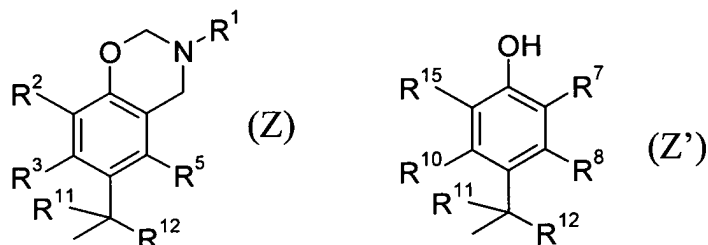


- em que os substituintes R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por
- 20

um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

e/ou com um ou mais das mesmas ou diferentes tetraidrobenzoxazinas de fórmula geral I,

em que o substituinte R^4 pode também ser um radical de
 5 fórmula Z e o substituinte R^9 pode também ser um radical de fórmula Z'



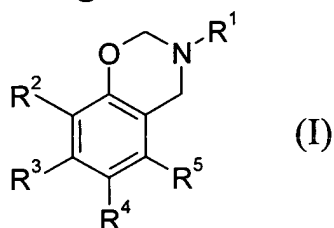
em que os substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 e R^{10} são cada
 um como definidos acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical
 derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, o substituinte R^{15} é
 hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula
 10 geral I e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são
 cada um hidrogênio ou um radical $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila,

e em que os substituintes R^2 e R^3 ou R^3 e R^4 ou R^4 e R^5 , juntos
 com a subestrutura $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NR}^{13}-\text{CH}_2-$ ligada ao núcleo de benzeno, podem
 também formar um segundo anel tetraidrooxazina, ou os substituintes R^2 e R^3
 15 e R^4 e R^5 , juntos com as subestruturas $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NR}^{13}-\text{CH}_2-$ e $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NR}^{14}-$
 CH_2- ligadas ao anel benzeno, podem também formar um segundo e um
 terceiro anel tetraidrooxazina, em que R^{13} e R^{14} são, cada um
 independentemente, radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000
 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos
 20 do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como
 definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 ,
 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} tenha de 26 a 3000 átomos de
 carbono e os substituintes remanescentes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 ,
 25 R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , quando eles forem radicais hidrocarbila, tenham cada

um de 1 a 20 átomos de carbono.

16. Compostos fenólicos policíclicos, caracterizados pelo fato terem até 20 núcleos de benzeno por molécula, obteníveis reagindo-se uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I

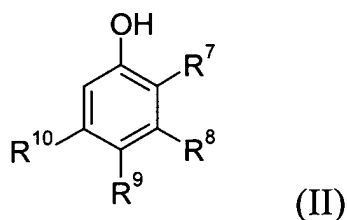


5 em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 ,

em que R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical C_1-C_4 alquila e

10 em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

15 com um ou mais dos mesmos ou diferentes fenóis de fórmula geral II

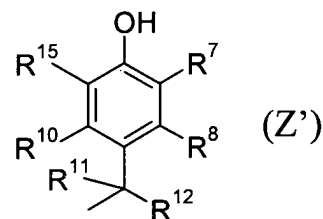
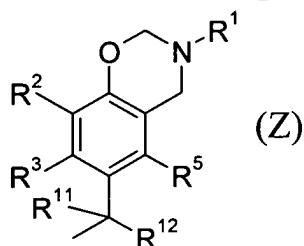


em que os substituintes R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio, grupos hidroxila ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

e/ou com um ou mais das mesmas ou diferentes

tetraidrobenzoxazinas de fórmula geral I,

em que o substituinte R^4 pode também ser um radical de fórmula Z e o substituinte R^9 pode também ser um radical de fórmula Z'



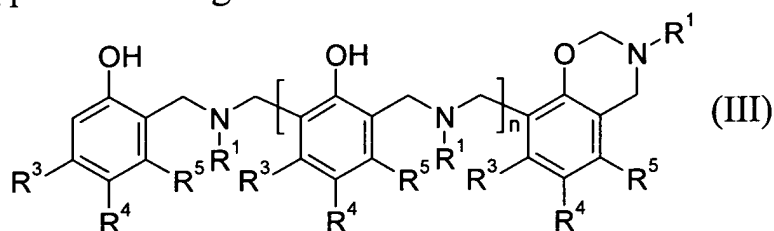
em que os substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 e R^{10} são cada um como definidos acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, o substituinte R^{15} é hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio ou um radical C_1 - C_{10} alquila,

e em que os substituintes R^2 e R^3 ou R^3 e R^4 ou R^4 e R^5 , juntos com a subestrutura $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ ligada ao anel benzeno, podem também formar um segundo anel tetraidrooxazina, ou os substituintes R^2 e R^3 e R^4 e R^5 , juntos com as subestruturas $-O-CH_2-NR^{13}-CH_2-$ e $-O-CH_2-NR^{14}-CH_2-$ ligadas ao anel benzeno, podem também formar um segundo e um terceiro anel tetraidrooxazina, em que R^{13} e R^{14} são, cada um independentemente, radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} tenha de 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes remanescentes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} ou R^{14} , quando eles forem radicais hidrocarbila, tenham cada um de 1 a 20 átomos de carbono

17. Compostos sendo oligo ou politetraidrobenzoxazina,

caracterizado pela fórmula geral III



em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila, que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou pode ser interrompido por um ou mais componentes NR^6 ,

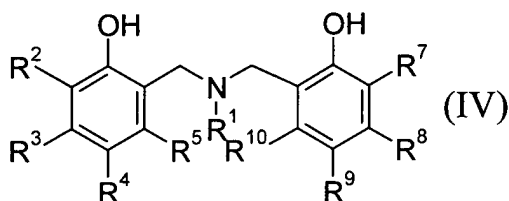
em que R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical C_1-C_4 alquila,

em que os substituintes R^2 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbila, que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima e

em que n é um inteiro de 0 a 18,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^3 , R^4 ou R^5 tenha de 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^3 , R^4 ou R^5 , quando forem radicais hidrocarbila, tenham em cada caso de 1 a 20 átomos de carbono.

18. Compostos fenólicos bicíclicos, caracterizados pelo fato de serem de fórmula geral IV



em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila, que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou pode ser interrompido por um ou mais

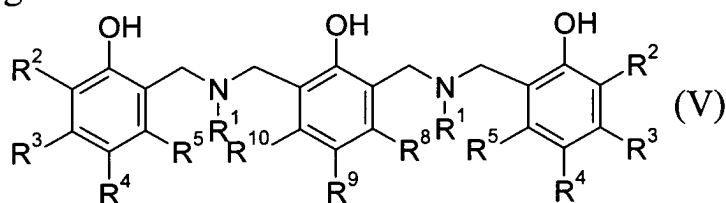
componentes NR^6 ,

em que R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila,

em que os substituintes $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$ e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

com a condição de que pelo menos um dos substituintes $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$ e R^{10} tenha de 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes do grupo de $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$ e R^{10} , quando eles forem radicais hidrocarbila, tenham, em cada caso, de 1 a 20 átomos de carbono.

19. Compostos fenólicos tricíclicos, caracterizados pelo fato de serem fórmula geral V

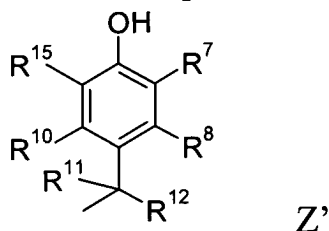


em que o substituinte R^1 é um radical hidrocarbila, que tem de 1 a 3000 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou pode ser interrompido por um ou mais componentes NR^6 ,

em que R^6 é um átomo de hidrogênio ou um radical $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila,

em que os substituintes $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^8, \text{R}^9$ e R^{10} são, cada um independentemente, átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbila que têm, em cada caso, de 1 a 3000 átomos de carbono e podem ser interrompidos por um ou mais heteroátomos do grupo de O e S e/ou por um ou mais componentes NR^6 , em que R^6 é como definido acima,

em que o substituinte R^9 pode ser um radical de fórmula Z'



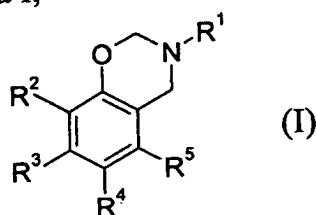
em que cada um dos substituintes R^7 , R^8 e R^{10} é como definido acima, o substituinte R^7 pode também ser um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I, o substituinte R^{15} é hidrogênio ou um radical derivado de uma tetraidrobenzoxazina de fórmula geral I e os substituintes R^{11} e R^{12} podem ser os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio ou um radical C_1 - C_{10} alquila, e

com a condição de que pelo menos um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 e R^{10} tenha de 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes do grupo de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 e R^{10} , quando eles forem radicais hidrocarbila, tenham, em cada caso, de 1 a 20 átomos de carbono.

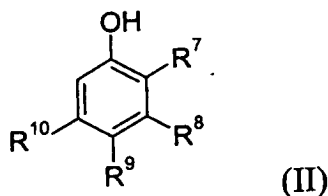
RESUMO

“USO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POLICÍCLICOS, COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE TURBINA, CONCENTRADO DE ADITIVO PARA COMBUSTÍVEIS DE TURBINA, PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSTOS FENÓLICOS POLICÍCLICOS, E, COMPOSTOS”

A invenção refere-se ao uso de compostos fenólicos polinucleares, com até 20 núcleos benzeno por molécula, obtidos por reação de uma tetraidrobenzoxazina I,



em que R¹ = um grupo hidrocarboneto e R², R³, R⁴ e R⁵ independentemente = H, OH ou grupos hidrocarboneto, com um ou mais dos mesmos ou diferentes fenóis II,



em que R⁷, R⁸, R⁹ e R¹⁰ independentemente = H, OH ou grupos hidrocarboneto e/ou com uma ou mais das mesmas ou diferentes tetraidrobenzoxazinas I, com a condição de que pelo menos um dos substituintes tenha 13 a 3000 átomos de carbono e os substituintes restantes, quando grupos hidrocarboneto, tenham 1 a 20 átomos de carbono, como estabilizadores para estabilizar materiais orgânicos inanimados contra os efeitos da luz, ácido e calor.