

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 844 403**

(51) Int. Cl.:

C08F 8/44 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)
C08F 110/10 (2006.01)
C10M 133/56 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)
C10M 133/16 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2011 E 17198007 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2020 EP 3327044**

(54) Título: **Compuestos de nitrógeno cuaternizado libres de ácido y su uso como aditivos en combustibles y lubricantes**

(30) Prioridad:

06.07.2010 EP 10168622
12.05.2011 EP 11165920

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2021

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

GRABARSE, WOLFGANG;
BÖHNKE, HARALD;
TOCK, CHRISTIAN;
RÖGER-GÖPFERT, CORNELIA y
VÖLKEL, LUDWIG

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

ES 2 844 403 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos de nitrógeno cuaternizado libres de ácido y su uso como aditivos en combustibles y lubricantes

La presente invención se refiere a novedosos compuestos de nitrógeno cuaternizado libres de ácido, su fabricación y uso como aditivos para combustibles y lubricantes, como en particular como aditivo detergente, como aditivo contra la deposición de cera (WASA) o como aditivo para disminuir las deposiciones internas en inyector diésel (IDID); paquetes de aditivos que contienen estos compuestos; así como los combustibles y lubricantes que tienen estos aditivos.

Además, la presente invención se refiere al uso de estos compuestos de nitrógeno cuaternizado libres de ácido, como adiciones al combustible para disminuir o impedir las deposiciones en los sistemas de inyección de motores diésel con inyección directa, en particular en sistemas de inyección de carril común, para disminuir el consumo de combustible en motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección de carril común, y para minimizar la pérdida de potencia (*powerloss*) en motores diésel con inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección de carril común.

Estado de la técnica

En los motores diésel con inyección directa, el combustible es inyectado en el motor mediante una boquilla de inyección de varias perforaciones que alcanza directamente al espacio de combustión y es distribuido muy finamente (nebulizado), en lugar de la forma como es introducido en el motor diésel clásico (de cámara), en una cámara previa o de remolino. La ventaja de los motores diésel de inyección directa está en su elevado desempeño para motores diésel y, no obstante, un bajo consumo. Además, estos motores alcanzan un muy elevado torque, ya a bajas revoluciones.

Actualmente se usan esencialmente tres procedimientos, para inyectar el combustible directamente en el espacio de combustión del motor diésel: la bomba convencional de inyección de distribución, el sistema de bomba-boquilla (sistema de unidad de inyector o sistema de unidad de bomba) y el sistema de carril común.

En el sistema de carril común, el combustible diésel combustible es impulsado por una bomba con presiones de hasta 200 MPa en una tubería para alta presión, el carril común. Partiendo del carril común corren conducciones de derivación hasta los diferentes inyectores, que inyectan el combustible directamente en la cámara de combustión. Al respecto, sobre el carril común está en contacto siempre la presión total que hace posible una inyección múltiple o una forma especial de inyección. Por el contrario, en los otros sistemas de inyección es posible sólo una pequeña variación de la inyección. La inyección en el carril común está dividida esencialmente en tres grupos: (1º) inyección previa, mediante la cual se alcanza esencialmente una combustión más suave, de modo que se disminuyen los ruidos de combustión dura ("clavos") y la operación del motor parece silenciosa; (2º) inyección principal, que es responsable en particular por un buen curso de torque; y (3º) inyección posterior, que cuida en particular de un bajo valor de NO_x. Por regla general, en esta inyección posterior, el combustible no es quemado, sino que es evaporado por el calor residual en el cilindro. La mezcla de gas de escape/combustible formada al respecto es transportada hasta la instalación de gas de escape, donde el combustible, presencia de catalizadores adecuados, opera como agente reductor para los óxidos de nitrógeno NO_x.

Mediante la inyección variable, individual en los cilindros en el sistema de inyección de carril común puede influirse positivamente en la emisión por el motor de sustancias dañinas, por ejemplo la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y en particular de partículas (hollín). Esto hace posible por ejemplo, que motores equipados con sistemas de inyección de carril común puedan satisfacer teóricamente la norma Euro 4, también sin filtros adicionales de partículas.

En los motores diésel modernos de carril común, bajo determinadas condiciones, por ejemplo por uso de combustibles que tienen biodiésel o de combustibles con impurezas metálicas como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y compuestos de otros metales, pueden formarse deposiciones en las aberturas del inyector, que influyen negativamente en el comportamiento de inyección del combustible y por ello perjudican el desempeño del motor, es decir, en particular disminuyen la potencia, pero también deterioran en parte la combustión. La formación de deposiciones es reforzada por perfeccionamientos estructurales de los inyectores, en particular por la modificación de la geometría de las boquillas (aberturas cónicas más estrechas con salida redondeada). Para un modo de operación óptimo duradero del motor e inyectores, tienen que impedirse o reducirse tales deposiciones en las aberturas de la boquilla, mediante aditivos adecuados para el combustible.

El documento WO 2006/135881 describe sales de amonio cuaternizado, preparadas mediante condensación de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene átomos de oxígeno o de nitrógeno con grupos amino terciarios, y subsiguiente cuaternización por medio de epóxido de hidrocarbilo en combinación con cantidades estequiométricas de un ácido, como en particular ácido acético. Las cantidades estequiométricas del ácido son necesarias para garantizar una abertura completa del anillo del agente del cuaternización de epóxido y con ello una cuaternización tan cuantitativa como sea posible. En la reacción de un agente de acilación en base a ácidos dicarboxílicos, como el PIBSA usado en los ejemplos respectivos, con una amina, como dimetil aminopropilamina (DMAPA), bajo las condiciones de condensación, es decir, la escisión de agua, ocurre la formación de una DMAPA-succinimida, que luego es cuaternizada con epóxido y ácido en cantidades equimolares en cada caso.

Cumpliendo con la enseñanza técnica del documento WO 2006/135881, ha probado ser particularmente desventajosa la presencia de cantidades estequiométricas de ácido, que además son absolutamente necesarias para la compensación de carga para el detergente de imida allí cuaternizado. Para disminuir la fracción de ácido de la imida correspondiente o para eliminar completamente el ácido, serían necesarias medidas adicionales del procedimiento,

5 que hacen costosa la fabricación del producto y con ello sería claramente encarecido. La imida cuaternizada con epóxido preparada de acuerdo con el documento WO 2006/135881 es usada por ello - sin otra purificación - en forma de la sal de ácido carboxílico, como aditivo para combustible en las pruebas descritas en el documento.

Sin embargo, por otro lado se conoce que los ácidos pueden ocasionar problemas de corrosión en los aditivos para combustible (véase por ejemplo Sugiyama et al; SAE International, Technical Paper, código de producto: 2007-01-10 2027, fecha de publicación: 2007-07-23). El aditivo cuaternizado preparado con epóxido suministrado de acuerdo con el documento WO 2006/135881 es afectado a priori con ello con riesgos significativos de aplicación, sólo debido al considerable riesgo de corrosión existente. Además, el producto exhibe claras desventajas respecto a la compatibilidad con el aceite para motores y propiedades a baja temperatura.

15 Los documentos WO2009/040586 y D3 WO2009/140190 divulgan la condensación de un anhídrido de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene átomos de nitrógeno, y luego la cuaternización con un epóxido de hidrocarbilo. El documento US2004/0154216 divulga la reacción entre un anhídrido succínico sustituido con un grupo poliisobutileno y una amina, que conduce a una amida, y el uso de la amida así preparada, como aditivo para combustible.

20 El documento WO2010/132259 divulga en la parte experimental un procedimiento para la preparación de compuestos de nitrógeno cuaternizado, en el que

- 25 a) a un compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico se adiciona un compuesto que contiene al menos un grupo que tiene oxígeno o nitrógeno reactivo frente al anhídrido y que adicionalmente contiene al menos un grupo amino cuaternizable; en el que la reacción ocurre una temperatura menor que aproximadamente 80 °C; y
- b) el producto de la etapa a) es cuaternizado, en lo cual la cuaternización es ejecutada sin adición de un donador de H⁺.

30 Los fenómenos de deposición "externa" causan también deposiciones "internas" (compiladas como deposiciones internas en inyector diésel (IDID)) en determinadas partes de los inyectores, como la aguja de la boquilla, el émbolo distribuidor, en el pistón de válvula, en el asiento de válvula, en la unidad de control, y crecientes problemas de desempeño en el comportamiento de estos componentes. Frente a estas IDIDs, los aditivos convencionales muestran un efecto insuficiente.

Por ello, existe el objetivo de suministrar aditivos mejorados cuaternizados para combustible, en particular en base a anhídridos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo, que ya no exhiban las desventajas mencionadas del estado de la técnica.

Breve descripción de la invención

35 Se encontró ahora de modo sorprendente, que el objetivo anterior puede ser logrado mediante el suministro de un procedimiento de adición ejecutable sin ácido, para la preparación de aditivos que tienen nitrógeno cuaternizado con epóxido, en base a anhídridos de ácidos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo y compuestos que exhiben grupos amino cuaternizables reactivos frente a aquellos, y por los productos de reacción libres de ácido así accesibles.

40 De modo sorprendente, la conducción de acuerdo con la invención de la reacción permite renunciar por completo a la adición de ácido libre, en particular ácidos protónicos libres, los cuales de acuerdo con el estado de la técnica tienen que ser añadidos necesariamente al óxido de alquíleno que es reactivo de cuaternización. Mediante la conducción de acuerdo con la invención del procedimiento, es decir mediante adición de un compuesto que tiene nitrógeno cuaternizable al anhídrido de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo y apertura del anillo del anhídrido, se genera una función ácido enlazada de modo intramolecular, y de ello se asume que, sin estar atados a esta consideración del modelo, este grupo carboxilo generado de modo intramolecular activa el óxido de alquíleno en la reacción de cuaternización, y mediante la protonación del óxido de alquíleno que surge después de la adición, forman alcoholatos intermedios del producto de reacción, en forma de una estructura de betaina.

45 De modo sorprendente, los aditivos de acuerdo con la invención así preparados son considerados en varios aspectos como los aditivos preparados de manera convencional mediante cuaternización con epóxido/ácido, de acuerdo con el estado de la técnica.

Descripción de la figura:

50 La figura 1 muestra la pérdida de potencia de diferentes combustibles diésel en una prueba de motores DW10. En particular, esto es mostrado para combustibles sin aditivo (cuadrados) o combustible con aditivos de acuerdo con la invención (rombos) comparados con un combustible de comparación, al que se ha añadido aditivo de acuerdo con el estado de la técnica, en la misma dosificación (triángulo).

Descripción detallada de la invención:**A1) Formas especiales de realización**

La presente invención se refiere en particular a las siguientes formas especiales de realización:

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de nitrógeno cuaternizado, en el que

5 a) se añade un compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico a un compuesto que contiene al menos un grupo que tiene oxígeno o nitrógeno reactivo frente al anhídrido, y que adicionalmente contiene al menos un grupo amino cuaternizable, y

10 b) se transforma en cuaternario el producto de la etapa a), en lo cual se ejecuta al menos la etapa b) en ausencia de un solvente protíco y sin adición de un donador de H⁺, y en el que el agente de cuaternización es elegido de entre epóxidos.

2. Procedimiento de acuerdo con la forma 1 de realización, en el que el compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico es un anhídrido de ácido di-, tri- o tetracarboxílico.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que el compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico es el anhídrido de un ácido C₄-C₁₀.dicarboxílico.

15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que el compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico comprende al menos un sustituyente hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular polialquieno con un promedio aritmético de peso molecular (Mn) en el intervalo de aproximadamente 200 a 10.000, como por ejemplo 300 a 8.000, en particular 350 a 5.000.

20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que el compuesto reactivo frente al anhídrido es elegido de entre

a. mono- o poliaminas sustituidas con hidroxihidrocarbilo de bajo peso molecular, en particular hidroxialquilo de bajo peso molecular, con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable

25 b. poliaminas de cadena recta o ramificada, cíclicas, heterocíclicas o aromáticas o no aromáticas con al menos un grupo amino primario o secundario (reactivo frente al anhídrido) y con al menos grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;

c. piperazinas.

6. Procedimiento de acuerdo con la forma 5 de realización, en el que el compuesto reactivo frente al anhídrido es elegido de entre

30 a. monoaminas primarias secundarias o terciarias sustituidas con hidroxihidrocarbilo de bajo peso molecular, en particular hidroxialquilo de bajo peso molecular, y diaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo.

35 b. diaminas alifáticas de cadena recta o ramificada con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que el agente de cuaternización es elegido de entre epóxidos sustituidos con hidrocarbilo.

8. Procedimiento de acuerdo con la forma de realización 7, en el que la cuaternización ocurre sin adición de ácido.

40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que la etapa a), es decir, la reacción de adición, es ejecutada a una temperatura menor que aproximadamente 80 °C y en particular a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 a 70 °C, sobre todo 40 a 60 °C.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que la etapa a) es ejecutada durante un espacio de tiempo de 1 minuto a 10 horas o 10 minutos a 5 horas o 10 minutos a 4 horas o 2 a 3 horas.

45 11. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que la etapa b), es decir, la cuaternización, es ejecutada a una temperatura en el intervalo de 40 a 80 °C.

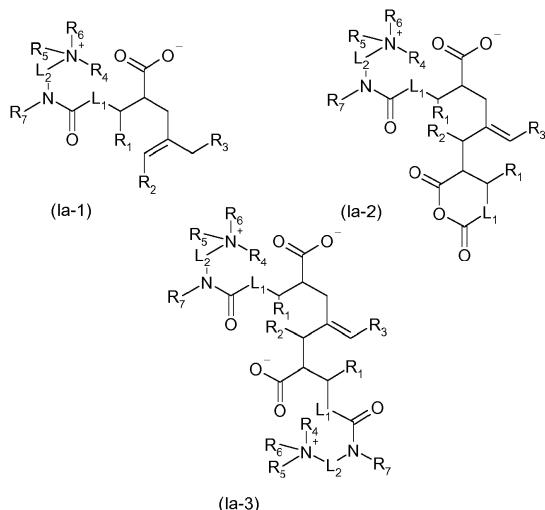
12. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que la etapa b) es ejecutada en un espacio de tiempo de 1 a 10 horas.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que la etapa b) es ejecutada con un epóxido, en particular epóxido de hidrocarbilo de bajo peso molecular, como agente de cuaternización en ausencia de (cantidades estequiométricas) de ácido libre (diferente del compuesto de ácido policarboxílico).

5 14. Procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que la reacción de acuerdo con las etapas a) y/o b) ocurre en ausencia de un solvente, en particular en ausencia de un solvente orgánico práctico.

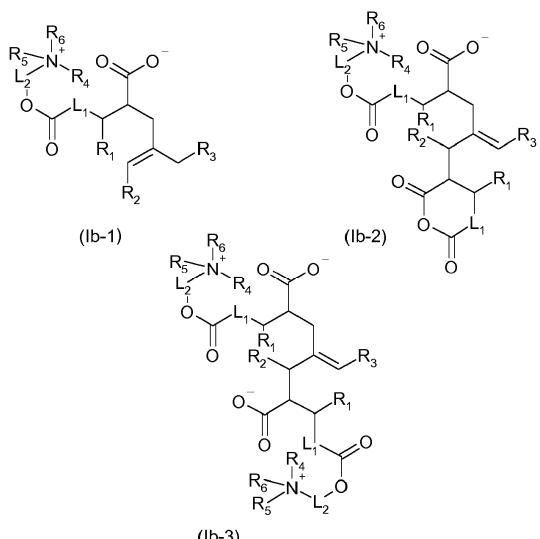
15. Compuesto o producto de reacción de nitrógeno cuaternizado, obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización anteriores.

10 16. Compuesto de nitrógeno o producto de reacción cuaternizado de acuerdo con la forma 15 de realización, que comprende al menos un compuesto de las fórmulas generales:



como en particular la-1 dado el caso en combinación con la-2 y/o la-3

o



15

como en particular lb-1 dado el caso en combinación con lb-2 y/o lb-3

en la que

20 R_1 que presenta H o resto hidrocarbilo de cadena recta o ramificada, que dado el caso puede estar sustituido una o varias veces con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocabiloxi y/o acilo, o exhibe uno o varios grupos éter en la cadena hidrocarbilo, y en particular representa H o hidrocarbilo de cadena corta, en particular alquilo;

R₂ representa H o alquilo; R₃ representa hidrocarbilo, en particular hidrocarbilo de cadena larga, como por ejemplo representa un resto polialquileno;

5 al menos uno de los restos R₄, R₅ y R₆ es un resto introducido mediante cuaternización, en particular es un resto hidrocarbilo de bajo peso molecular o resto hidrocarbilo de bajo peso molecular sustituido con hidroxilo, y los otros restos son elegidos de entre restos hidrocarbilo de cadena recta o ramificada de bajo peso molecular, restos hidrocarbilo cíclicos, que dado el caso está sustituidos una o varias veces y/o exhiben uno o varios heteroátomos;

10 R₇ representa H o un resto hidrocarbilo de cadena recta o ramificada de bajo peso molecular, que dado el caso puede estar sustituido una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces, con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocarbilo de bajo peso molecular y/o acilo iguales o diferentes, o exhibe uno o varios grupos éter en la cadena hidrocarbilo, o R₇ junto con uno de los restos R₄, R₅ y R₆ forma un grupo puente, por ejemplo un grupo alquileno o alquenileno;

15 L₁ representa un enlace químico o grupo alquileno de cadena recta o ramificada

15 L₂ representa un grupo alquileno de cadena recta o ramificada, que dado el caso porta uno o varios heteroátomos, en particular elegido de entre -O- y -NH- o sustituyentes.

17. Compuesto de nitrógeno o producto de reacción cuaternizado de acuerdo con las formas 15 o 16 de realización, que esencialmente es libre de donador de H⁺, en particular esencialmente libre de ácido, y en particular no exhibe ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos de cadena corta.

20 18. Uso de un compuesto de nitrógeno o producto de reacción cuaternizado de acuerdo con una de las formas 15 a 17 de realización, como aditivo para combustible o aditivo para lubricante.

19. Uso de acuerdo con la forma 18 de realización, como aditivo de detergencia para combustibles diésel.

20. Uso de acuerdo con la forma 18 de realización, como aditivo contra la deposición de cera (WASA) para combustibles de destilado medio, en particular combustibles diésel.

25 21. Uso de acuerdo con la forma 19 de realización, como aditivo para disminuir o evitar deposiciones en sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de carril común, para disminuir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección carril común, y/o para minimizar la pérdida de potencia (*powerloss*) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección de carril común.

30 22. Uso de acuerdo con la fórmula 21 de realización, como aditivo para el control (supresión o disminución, en particular disminución parcial, esencialmente completa o completa) de las deposiciones internas en inyector diésel (IDID), es decir, deposiciones en el interior del inyector; en particular deposiciones de tipo cera o jabón y/o deposiciones de polímeros de carbono.

35 23. Concentrado de aditivo que contiene, en combinación con otros aditivos para combustible, en particular aditivos para combustible diésel, al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado o un producto de reacción de acuerdo con una de las formas 15 y 16 de realización.

24. Composición combustible que contiene en una cantidad mayoritaria de un combustible base corriente, una cantidad eficaz (detergente) de al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado o un producto de reacción de acuerdo con una de las formas 15 y 16 de realización.

40 25. Composición lubricante que contiene en una cantidad mayoritaria de un lubricante corriente, una cantidad eficaz (detergente) de al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado o un producto de reacción de acuerdo con una de las formas 15 y 16 de realización.

A2) Definiciones generales

Se denomina un "donador de H⁺" o "donador de protones" cualquier compuesto químico que está en capacidad de ceder un protón a un aceptador de protones. Son ejemplos en particular ácidos protónicos, pero también agua.

45 En el sentido de la presente invención, "libre de ácido" significa la ausencia de ácidos orgánicos o inorgánicos de bajo peso molecular y/o de su correspondiente anión y comprende tanto la falta de adición de ácido durante el procedimiento de acuerdo con la invención, como también en particular la falta de ácido y/o de su anión en el producto de reacción cuaternizado usado como aditivo. La ausencia de ácido comprende en particular la falta de cantidades estequiométricas de tales ácidos y sus aniones (estequiometría referida al agente de cuaternización usado, como en particular el epóxido) y está dada en particular cuando, referido al agente de cuaternización de epóxido usado, el ácido libre o su anión están presentes sólo en cantidades subestequiométricas, como por ejemplo en relaciones molares menores que 1:0,1, o menores que 1:0,01 o 1:0,001, o 1:0,0001 de agente de cuaternización a ácido. La ausencia de ácido comprende en particular también la falta completa de un ácido protónico orgánico o inorgánico y/o sus aniones

(es decir, cuando el ácido protónico y/o su anión ya no es detectable analíticamente). En este contexto, un "ácido" es en particular un ácido protónico libre.

Los ejemplos de "ácidos protónicos" típicos comprenden ácidos inorgánicos o ácidos minerales, como HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂CO₃, y ácidos carboxílicos orgánicos, como en particular ácidos monocarboxílicos del tipo RCOOH, en el que R representa un resto hidrocarbilo de cadena corta.

5 Acido "libre" o "no unido" significa que la función ácido no es en sí misma componente de un compuesto cuaternizado, por consiguiente básicamente es separable del compuesto cuaternizado, por ejemplo mediante intercambio iónico.

Los "aniones" típicos de ácidos protónicos son por ejemplo aniones carboxilato, como por ejemplo acetato y propionato.

10 Grupos de nitrógeno o grupos amino "cuaternizables" comprenden en particular grupos amino primarios, secundarios y terciarios.

En el sentido de la presente invención, una "condensación" o "reacción de condensación" describe la reacción de dos moléculas, con escisión de una molécula más pequeña, en particular una molécula de agua. Si una escisión tal no es detectable, en particular no es detectable en cantidades estequiométricas, y a pesar de ello las dos moléculas reaccionan, por ejemplo por adición, entonces la reacción en cuestión de las dos moléculas ocurre "sin condensación".

15 Una "betaína" denomina una forma especial de sal de un compuesto químico, que exhibe tanto una carga negativa como también una carga positiva en una y la misma molécula, en el cual sin embargo la carga no puede ser eliminada mediante transferencia intramolecular de iones.

20 "IDID" representa "depositones en el interior de boquillas de inyección" o "depositones internas en boquillas de inyección" como se observan en motores diésel modernos. Mientras las depositones convencionales (exteriores) representan depositones de tipo coque en la zona de las puntas de la aguja y las perforaciones de atomización de la boquilla de inyección, ocurren depositones acumuladas de manera temporal en el interior de la boquilla de inyección y conducen a problemas significativos de desempeño, como por ejemplo bloqueo de las partes internas móviles de la válvula, y asociado con ello deterioro en el control o falta de control de la inyección de combustible, pérdida de fuerza y similares. Las IDIDs ocurren tanto en forma de depositones de tipo cera o jabón (restos de ácidos grasos y/o restos de ácido alquil C₁₂ o C₁₆ succínico detectables analíticamente), como también en forma de depositones de carbono del tipo polímero. En particular estas últimas imponen requerimientos particulares respecto a su eliminación/supresión.

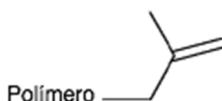
25 Si no se hacen indicaciones contrarias, son válidos los siguientes significados generales:

30 "Hidrocarbilo" es interpretado ampliamente y comprende tanto restos de hidrocarburo de cadena larga como también de cadena corta, recta o ramificada, que dado el caso pueden contener en su cadena heteroátomos adicionales, como por ejemplo O, N, NH, S.

35 "Restos hidrocarbilo cíclicos" pueden comprender anillos aromáticos o no aromáticos y dado el caso exhiben uno o varios heteroátomos de anillo, elegidos de entre O, S, N, NH.

40 Restos hidrocarbilo de "cadena larga" o "alto peso molecular" tienen un promedio aritmético de peso molecular (Mn) de 85 a 20.000, como por ejemplo 113 a 10.000, o 200 a 10.000 o 350 a 5.000, como por ejemplo 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500, o 800 a 1.500. En particular están constituidos esencialmente por elementos estructurales de monómero C₂₋₆, en particular C₂₋₄, como etileno, propileno, n- o isobutileno o mezclas de ellos, en los que los diferentes monómeros pueden estar presentes copolimerizados distribuidos aleatoriamente o como bloques. Tales restos hidrocarbilo de cadena larga son denominados también como restos polialquíleno o restos polialquíleno C₂₋₆ o poli- alquíleno C₂₋₄. Los restos hidrocarbilo de cadena larga adecuados y su preparación son descritos también por ejemplo en el documento WO2006/135881 y la literatura allí citada.

45 Los ejemplos de restos polialquíleno particularmente convenientes son restos poliisobuteno, derivados de los denominados poliisobutenos "altamente reactivos", que se destacan por un elevado contenido de enlaces dobles dispuestos de modo terminal. Al respecto, los enlaces dobles dispuestos de modo terminal son enlaces dobles alfa-olefínicos del tipo



50 los cuales son denominados conjuntamente también como enlaces dobles de vinilideno. Los poliisobutenos adecuados altamente reactivos son por ejemplo poliisobuteno, que exhiben una fracción de enlaces dobles vinilideno mayor que 70 % molar, en particular mayor que 80 % molar o mayor que 85 % molar. Se prefieren en particular poliisobuteno,

que exhiben estructuras de polímero uniformes. Las estructuras de polímero uniformes exhiben en particular tales poliisobutenos, que están constituidos en hasta al menos 85 % en peso, preferentemente hasta al menos 90 % en peso y de modo particular preferentemente hasta al menos 95 % en peso por unidades isobuteno. Preferentemente tales poliisobutenos altamente reactivos exhiben un promedio aritmético de peso molecular en el intervalo mencionado anteriormente. Además, los poliisobutenos altamente reactivos exhiben una polidispersidad en el intervalo de 1,05 a 7, en particular de aproximadamente 1,1 a 2,5, como por ejemplo menor que 1,9 o menor que 1,5. Se entiende por polidispersidad al consciente del promedio ponderado de peso molecular M_w dividido por el promedio aritmético de peso molecular M_n .

Son poliisobutenos altamente reactivos particularmente adecuados por ejemplo la marca Glissopal de la compañía BASF SE, en particular Glissopal 1000 ($M_n = 1.000$), Glissopal V 33 ($M_n = 550$) y Glissopal 2300 ($M_n = 2.300$) y sus mezclas. Pueden ajustarse otros promedios aritméticos de peso molecular de acuerdo con modos conocidos en principio, mediante mezcla de poliisobutenos de diferente promedio aritmético de peso molecular o mediante enriquecimiento por extracción de poliisobutenos de determinados intervalos de peso molecular.

"Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de bajo peso molecular" representa en particular alquilo o alquenilo de cadena recta o ramificada, dado el caso interrumpido por uno o varios, como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomos, como -O- o -NH- o dado el caso sustituido una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces.

"Hidrocabiloxi de cadena corta" o "hidrocabiloxi de bajo peso molecular" representa en particular alquiloxi o alqueniloxi de cadena recta o ramificada, dado el caso interrumpido por uno o varios, como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomos, como -O- o -NH- o dado el caso sustituido una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces.

"Hidrocarbilo sustituido con hidroxilo" o "hidroxihidrocarbilo" representa en particular un análogo de los restos alquilo o alquenilo definidos en esta memoria, sustituido con hidroxilo.

"Alquilo" o "alquilo pequeño" representa en particular restos de hidrocarburos saturados, de cadena recta o ramificada con 1 a 4, 1 a 6, 1 a 8, o 1 a 10 o 1 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metil-propilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etylpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etylbutilo, 2-etylbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etyl-1-metilpropil y 1-etyl-2-metilpropilo; así como n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-decilo, así como los análogos de ellos ramificados una o varias veces.

"Hidroxialquilo" representa en particular los análogos de restos alquilo mencionados anteriormente, hidroxilados una o varias veces, en particular una vez, como por ejemplo los análogos mencionados anteriormente de restos alquilo de cadena recta o ramificada, con un grupo hidroxilo, como por ejemplo los grupos hidroxialquilo lineales con grupos hidroxilo primarios, como hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo.

"Alquenilo" representa restos de hidrocarburo de cadena recta o ramificada, insaturados una o varias veces, en particular una vez, con 2 a 4, 2 a 6, 2 a 8, 2 a 10 o 2 a 20 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, por ejemplo alquenilo C₂-C₆ como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etyl-1-propenilo, 1-etyl-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etyl-1-butenilo, 1-etyl-2-butenilo, 1-etyl-3-butenilo, 2-etyl-1-butenilo, 2-etyl-2-butenilo, 2-etyl-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etyl-1-metil-2-propenilo, 1-etyl-2-metil-1-propenilo y 1-etyl-2-metil-2-propenilo.

"Hidroxialquenilo" representa en particular los análogos de los restos alquenilo mencionados anteriormente, hidroxilados una o varias veces, en particular una vez.

"Alquiloxi" y "alqueniloxi" representan en particular los análogos enlazados con oxígeno de los restos "alquilo" y "alquenilo" mencionados anteriormente

"Alquieno" representa grupos puente de hidrocarburo de cadena recta o ramificados una o varias veces con 1 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo grupos alquieno C₁-C₇ elegidos de entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, (CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o grupos alquieno C₁-C₄ elegidos de entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, o representa grupos alquieno C₂-C₆, como por ejemplo

-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂- , -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂- , -CH₂-C(CH₃)₂- , -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-C(CH₃)₂- , -CH₂-CH(Et)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂- , -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂-CH₂- , -CH₂-C(CH₂CH₃)₂- , -CH₂-CH(n-propil)-, -CH(n-propil)-CH₂- , -CH(n-propil)-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(n-butil)-, -CH(n-butil)-CH₂- , -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(n-propil)-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, o representa grupos alquíleno C₂-C₄, como por ejemplo elegidos de entre -(CH₂)₂- , -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂- , -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂- , -CH₂-C(CH₃)₂- , -CH₂-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-,

5 "alquenileno" representa los análogos de grupos alquíleno con 2 a 10 átomos de carbono mencionados anteriormente insaturados una o varias veces, en particular una vez, en particular representa alquenileno C₂-C₇- o alquenileno C₂-C₄-, como -CH=CH-, -CH=CH-CH₂- , -CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-CH₂- , -CH₂-CH=CH-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-C(CH₃)=CH-.

10 "Acilo" representa restos derivados de ácidos monocarboxílicos C₁-C₂₄, en particular C₁-C₁₂- o C₁-C₈ de cadena recta o ramificada, dado el caso insaturados una o varias veces, dado el caso sustituidos. Por ejemplo los restos acilo convenientes se derivan de los siguientes ácidos carboxílicos: ácidos saturados, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y ácido n- e i-butírico, ácido n- e i-valeriánico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerotínico y melísico; ácidos con una insaturación, como ácido acrílico, ácido crotónico, ácido palmitoleico, ácido oleico y erúcico; y ácidos con dos insaturaciones, como sórbico y linoleico. Si en los ácidos grasos están presentes enlaces dobles, entonces estos pueden estar presentes tanto en forma cis como 15 también en forma trans.

20 Los "restos de hidrocarbilo cíclico" comprenden en particular:

25 - Cicloalquilo: restos carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo cicloalquilo C₃-C₁₂, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metil o cicloalquilo C₃-C₇, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo, en el que la unión al resto de la molécula puede ocurrir mediante cualquier átomo de C adecuado.

30 - Cicloalquenilo: grupos hidrocarburo con una insaturación monocíclicos con 5 a 8, preferentemente a 6 miembros del anillo de carbono, como ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-il y ciclohexen-4-ilo;

35 - arilo: restos aromáticos de uno o varios anillos, preferentemente uno o dos anillos, dado el caso sustituidos, con 6 a 20 como por ejemplo 6 a 10 átomos de carbono en el anillo, como por ejemplo fenilo, bifenilo, naftilo como 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo, indenilo y fenantrenilo. Estos restos arilo pueden portar dado el caso 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes iguales o diferentes.

40 - Arilalquilo: los análogos de los restos alquilo mencionados anteriormente sustituidos con arilo, en los que arilo posee así mismo los significados indicados anteriormente, como por ejemplo restos fenil-C₁-C₄-alquilo elegidos de entre fenil-metil o fenil-etilo.

45 - Heterociclico: heterociclos o restos de heterociclico de cinco a siete miembros, saturados, parcialmente insaturados o aromáticos (= heteroarilo o hetarilo), que contienen uno, dos, tres o cuatro heteroátomos del grupo de O, N o S. Por ejemplo pueden mencionarse los siguientes subgrupos

50 - heterociclico de 5 o 6 miembros, saturado o con una insaturación, que contiene uno a dos átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o de azufre o 12 átomos de oxígeno y/o azufre como miembros del anillo, por ejemplo 2-tetrahidrofuranilo, 3-tetrahidrofuranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-tetrahidrotienilo, 1-pirrolidinilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinilo, 3-isotiazolidinilo, 4-isotiazolidinilo, 5-isotiazolidinilo, 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo, 2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 2-pirrolin-2-il, 2-pirrolin-3-il, 3-pirrolin-2-il, 3-pirrolin-3-il, 1-piperidinilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1,3-dioxan-5-il, 2-tetrahidropiranilo, 4-tetrahidropiranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-hexahidropiridazinilo, 4-hexahidropiridazinilo, 2-hexahidropirimidinilo, 4-hexahidropirimidinilo, 5-hexahidropirimidinil y 2-piperazinilo;

55 - heterociclico aromático de 5 miembros que contiene, aparte de átomos de carbono, uno, dos o tres átomos de nitrógeno o uno o dos átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno, como miembros del anillo, por ejemplo 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, y 1,3,4-triazol-2-il;

55 - heterociclico aromático de 5 miembros, que exhibe 1, 2, 3 o 4 átomos de nitrógeno como miembros del anillo, como 1-, 2- o 3-pirrolilo, 1-, 3- o 4-pirazolilo, 1-, 2- o 4-imidazolilo, 1,2,3-[1H]-triazol-1-il, 1,2,3-[2H]-triazol-2-il, 1,2,3-[1H]-triazol-4-il, 1,2,3-[1H]-triazol-5-il, 1,2,3-[2H]-triazol-4-il, 1,2,4-[1H]-triazol-1-il, 1,2,4-[1H]-

triazol-3-ilo, 1,2,4-[1H]-triazol-5-ilo, 1,2,4-[4H]-triazol-4-ilo, 1,2,4-[4H]-triazol-3-ilo, [1H]-tetrazol-1-ilo, [1H]-tetrazol-5-ilo, [2H]-tetrazol-2-ilo y [2H]-tetrazol-5-ilo;

5 - heterociclico aromático de 5 miembros, que exhibe 1 heteroátomo elegido de entre oxígeno y azufre y dado el caso 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 3-odio 4-isoxazolilo, 3- o 4-isotiazolilo, 2-, 4- o 5-oxazolilo, 2-, 4 o 5-tiazolilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo y 1,3,4-oxadiazol-2-ilo;

10 - heterociclico de 6 miembros que contiene, aparte de átomos de carbono, uno o dos o uno, dos o tres átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,2,4-triazin-3-ilo; 1,2,4-triazin-5-ilo, 1,2,4-triazin-6-ilo y 1,3,5-triazin-2-ilo;

los "sustituyentes" para los restos indicados en esta memoria, son elegidos en particular de entre grupos ceto, - COOH, -COO-alquilo, -OH, -SH, -CN, amino, -NO₂, alquilo, o grupos alquenilo.

A3) Compuesto de anhídridos de ácido policarboxílico, como en particular anhídridos de ácido policarboxílico y anhídridos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo:

15 El anhídrido usado es derivado de cualquier ácido carboxílico, en particular de ácido di-, tri- o tetracarboxílico alifático di- o polivalente (como por ejemplo tri o tetravalente), y dado el caso sustituido por uno o varios (como por ejemplo 2 o 3), en particular un resto alquilo de cadena larga y/o un resto hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular un resto polialquileno. Son ejemplos los anhídridos de ácidos C₃ - C₁₀ policarboxílicos, como los ácidos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipíco, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido 20 sebácico, y sus análogos ramificados; así como el ácido tricarboxílico ácido cítrico. Los anhídridos pueden ser generados también a partir de los correspondientes ácidos con una insaturación y adición de al menos un resto alquilo de cadena larga y/o resto hidrocarbilo de alto peso molecular. Son ejemplos de ácidos con una insaturación adecuados el ácido fumárico, ácido maleico y ácido itaconíco.

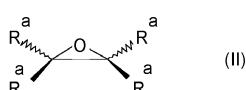
25 El resto hidrocarbilo hidrófobo "de cadena larga" o "de alto peso molecular", que cuida de la suficiente solubilidad del producto cuaternizado en el combustible, tiene un promedio aritmético de peso molecular (Mn) de 85 a 20.000, como por ejemplo 113 a 10.000, o 200 a 10.000 o 350 a 5.000, como por ejemplo 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500, o 800 a 1.500. Como restos hidrocarbilo hidrófobos típicos se mencionan restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, por ejemplo con un promedio aritmético de peso molecular Mn de 3.500 a 5.000, 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500 y 800 a 1.500.

30 Por ejemplo en el documento DE 43 19 672 y el documento WO2008/138836 se describen anhídridos sustituidos con hidrocarbilo adecuados.

35 Los anhídridos de ácidos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo adecuados comprenden también formas poliméricas o diméricas de tales anhídridos de ácidos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo. Las formas diméricas contienen en particular los grupos anhídrido de ácido que, independientemente uno de otro, en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención pueden reaccionar con el compuesto de nitrógeno cuaternizable.

A4) Agente de cuaternización:

La cuaternización del por lo menos un nitrógeno terciario cuaternizable ocurre con un agente de cuaternización elegido de entre epóxidos, en particular epóxidos de hidrocarbilo.



en la que los restos R^a allí presentes son iguales o diferentes y representan H o representan un resto hidrocarbilo, en el que el resto hidrocarbilo exhibe al menos 1 a 10 átomos de carbono. En particular estos son restos alifáticos o aromáticos, como por ejemplo restos alquilo C₁₋₁₀ lineales por ramificados o restos aromáticos, como fenilo o alquil C₁₋₄-fenilo.

45 Como epóxidos de hidrocarbilo son adecuados por ejemplo óxidos de alquíleno alifáticos y aromáticos, como en particular óxidos de alquíleno C₂₋₁₂, como óxido de etíleno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butíleno, óxido de 2,3-butíleno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1,2-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido 50 de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 2-ethyl-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-penteno, óxido de 1,2-decen, óxido de 1,2-dodeceno u óxido de 4-metil-1,2-penteno; así como óxidos de etíleno sustituidos con compuestos aromáticos, como dado el caso óxido de estireno sustituido, en particular óxido de estireno u óxido de 4-metil-estireno.

Los epóxidos como agentes de cuaternización son usados en ausencia de ácidos libres, en particular en ausencia de ácidos protónicos libres, como sobre todo de ácidos monocarboxílicos C₁₋₁₂, como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico o ácidos dicarboxílicos C₂₋₁₂ como ácido oxálico o ácido adipico; o también en ausencia de ácidos sulfónicos, como ácido bencenosulfónico o ácido toluenosulfónico o ácidos minerales acuosos, como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. El producto de cuaternización así preparado es con ello "libre de ácido" en el sentido de la presente invención.

A5) Compuestos de nitrógeno cuaternizados o cuaternizables:

El compuesto de nitrógeno cuaternizable reactivo frente al anhídrido es elegido de entre

- a. mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo, con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado (por ejemplo colina) o cuaternizable,
- b. poliaminas de cadena recta o ramificada, cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas con al menos un grupo amino (reactivo frente a los anhídridos) primario o secundario y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario, cuaternizado o cuaternizable;
- c. piperazinas.

En particular, los compuestos de nitrógeno cuaternizables son elegidos de entre

- a. monoaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo.

- b. Diaminas alifáticas de cadena recta o ramificadas con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno terciario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno cuaternario; diaminas aromáticas carbocíclicas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario;

Son ejemplos de "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas aquellas que están dotadas con al menos un, como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes hidroxialquilo.

Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y además son como se definió anteriormente. Al respecto, hidroxialquilo representa en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropil o 4-hidroxibutilo.

Por ejemplo pueden mencionarse las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y en particular "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y además son como se definió anteriormente. Hidroxialquilo representa al respecto en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropil o 4-hidroxibutilo; alquíleno representa al respecto en particular etileno, propileno o butileno.

Las "diaminas" adecuadas son alquilendiaminas, así como los análogos de ellas sustituidos con alquilo en N, como alquilendiaminas monoalquiladas en N y las alquilendiaminas dialquiladas en N,N- o N, N'. Alquíleno representa en particular alquíleno C₁₋₇ o C₁₋₄ de cadena recta ramificada, como se definió anteriormente. Alquilo representa en particular alquilo C₁₋₄ de acuerdo con la definición. Son ejemplos en particular etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina e isómeros de ella, pentanodiamina e isómeros de ella, hexanodiamina e isómeros de ella, heptanodiamina e isómeros de ella, así como derivados de los compuestos de diamina mencionados anteriormente alquilados, como por ejemplo metilados, una o varias veces, como por ejemplo una o dos veces con C_{1-C₄}, como por ejemplo 3-dimetil amino-1-propilamina (DMAPA), N,N-dietil aminopropilamina, y N,N-dimetil aminoetilamina.

Las "poliaminas" adecuadas de cadena recta son por ejemplo dialquilentriamina, trialquilentetramina, tetraalquilenpentamina, pentaalquilenhexamina, así como los análogos de ellas sustituidos con alquilo en N, como monoalquilados en N y las alquilenopoliaminas dialquiladas en N,N- o N, N'. Alquíleno representa en particular alquíleno C₁₋₇ o C₁₋₄ de cadena recta o ramificada, como se definió anteriormente. Alquilo representa en particular alquilo C₁₋₄ de acuerdo con la definición anterior.

Son ejemplos en particular dietilentriamina, trielientetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilenetetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, pentabutilenhexamina; así como los derivados de ellas dialquilados en N,N, en particular los derivados de ellas N,N-dialquil C₁₋₄. Como ejemplos pueden mencionarse: N,N-dimetildimetilentriamina, N,N-dietildimetilentriamina, N,N-dipropildimetilentriamina, N,N-dimetildietilen-1,2-triamina, N,N-dietildietilen-1,2-triamina, N,N-dipropildietilen-1,2-triamina, N,N-dimetildipropilen-1,3-triamina (es decir, DMAPAPA), N,N-dietildipropilen-1,3-triamina, N,N-dipropildipropilen-1,3-triamina, N,N-dimetildibutilen-1,4-triamina,

N,N-dietildibutilen-1,4-triamina, N,N-dipropildibutilen-1,4-triamina, N,N-dimetildipentilen-1,5-triamina, N,N-dietildipentilen-1,5-triamina, N,N-dipropildipentilen-1,5-triamina, N,N-dimetildihexilien-1,6-triamina, N,N-dietildihexilien-1,6-triamina y N,N-dipropildihexilien-1,6-triamina.

5 Son "diaminas carbocílicas aromáticas" con dos grupos amino primarios, los derivados disustituidos con amino, de benceno, bifenilo, naftaleno, tetrahidronaftaleno, fluoreno, indeno y fenantreno.

Son "poliaminas heterocíclicas aromáticas o no aromáticas" con dos grupos amino primarios los derivados sustituidos con dos grupos amino, de los siguientes heterociclos:

- 10 heterociclos de 5 o 6 miembros, saturados o con una insaturación, que contienen uno a dos átomos de nitrógeno, y/o un átomo de oxígeno o azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o de azufre como miembros del anillo, por ejemplo tetrahidrofurano, pirrolidina, isoxazolidina, isotiazolidina, pirazolidina, oxazolidina, tiazolidina, imidazolidina, pirrolina, piperidina, piperidinilo, 1,3-dioxano, tetrahidropirano, hexahidropiridazina, hexahidropirimidina, piperazina;

- 15 heterociclos aromáticos con 5 miembros que contienen, aparte de átomos de carbono, uno, dos o tres átomos de nitrógeno o uno o dos átomos de nitrógeno y un átomo de azufre o de oxígeno como miembros del anillo, por ejemplo furano, tiano, pirrol, pirazol, oxazol, tiazol, imidazol y 1,3,4-triazol; isoxazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol

- 20 heterociclos con 6 miembros que contienen, aparte de átomos de carbono, uno o dos o uno, dos o tres átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo piridinilo, piridazina, pirimidina, pirazinilo, 1,2,4-triazina, 1,3,5-triazin-2-ilo.

Son "heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario" por ejemplo los N-heterociclos mencionados anteriormente, que están aminoalquilados en al menos un átomo de N del anillo, y en particular portan un grupo amino alquilo C₁₋₄.

Son "heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino terciario y un grupo hidroxialquilo" por ejemplo los N-heterociclos mencionados anteriormente, que están hidroxialquilados en al menos un átomo de N del anillo, y en particular portan un grupo hidroxialquilo C₁₋₄.

25 Se mencionan en particular los siguientes grupos de clases individuales de compuestos, de compuestos cuaternizables de nitrógeno:

Grupo 1:

Nombre	Fórmula
Diaminas con segundo átomo de N primario	
Etilendiamina	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
1,2-propilendiamina	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$
1,3-propilendiamina	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Isómeros de butilendiamina, como por ejemplo	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$
1,5-pentilendiamina	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

(continuación)

Nombre	Fórmula
Diaminas con segundo átomo de N primario	
Isómeros de pentanodiaminas, como por ejemplo	
Isómeros de hexanodiaminas, como por ejemplo	
Isómeros de heptanodiaminas, como por ejemplo	
Di- y poliaminas con átomo secundario de N	
Dietilentriamina (DETA)	
Dipropilentriamina (DPTA), 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina)	
Trietilentetramina (TETA)	
Tetraetilenpentamina (TEPA)	
Pentaetilenhexamina	
N-metil-3- amino-1-propilamina	

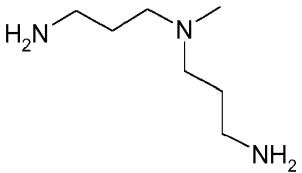
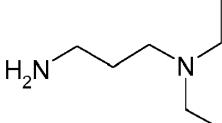
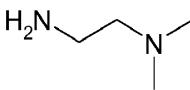
(continuación)

Nombre	Fórmula
Di- y poliaminas con átomo secundario de N	
Bishexametilentriamina	
Compuestos aromáticos	
Diaminobenzoles, como por ejemplo	
Diaminopiridinas, como por ejemplo	

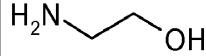
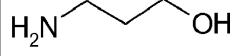
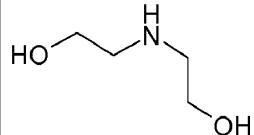
Grupo 2:

Nombre	Fórmula
Heterociclos	
1-(3- aminopropil)imidazol	
4-(3- aminopropil)-morfolina	
1-(2- aminoethyl)piperidina	
2-(1-piperazinil)etilamina (AEP)	

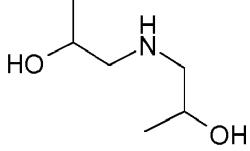
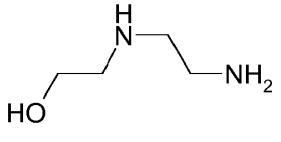
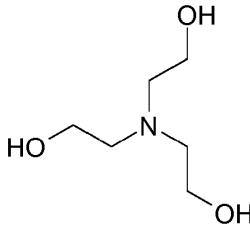
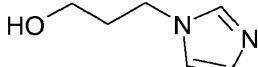
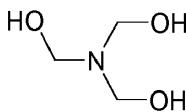
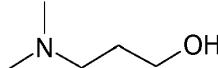
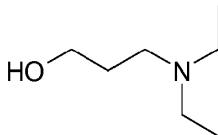
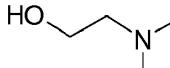
(continuación)

Nombre	Fórmula
Heterociclos	
N-metilpiperazina	
Aminas con segundo átomo de N terciario	
3,3-di amino-N-metildipropilamina	
3-dimetil amino-1-propilamina (DMAPA)	
N,N-dietil aminopropilamina	
N,N-dimetil aminoetilamina	

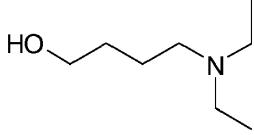
Grupo 3:

Nombre	Fórmula
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
Dietanolamina	

(continuación)

Nombre	Fórmula
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Diisopropanolamina	
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
Trietanolamina, (2,2I,2II-nitriloetanol)	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroximetil)amina	
3-dimetil amino-1-propanol	
3-dietyl amino-1-propanol	
2-dimetil amino-1-etanol	

(continuación)

Nombre	Fórmula
Alcoholes con amina terciaria	
4-dietil amino-1-butanol	

A6) Preparación de aditivos de acuerdo con la invención:

a) Adición de amina y adición de alcohol

5 La reacción del compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo, con el compuesto de nitrógeno cuaternizable ocurre bajo condiciones controladas térmicamente, de modo que esencialmente no ocurre una reacción de condensación. En particular, de acuerdo con la invención no se observa formación de agua de reacción. En particular la reacción ocurre una temperatura en el intervalo de 10 a 80, en particular 20 a 60 o 30 a 50 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10,1 a 202,6 kPa de presión, en particular sin embargo a aproximadamente presión normal. En particular es conveniente una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno.

15 Los reactivos son colocados previamente en particular en cantidades aproximadamente equimolares, dado el caso es deseable un bajo exceso molar de anhídrido, por ejemplo 0,05 a 0,5 veces, como por ejemplo 0,1 a 0,3 veces. En caso de requerirse, los reactivos pueden ser colocados previamente en un solvente alifático o aromático orgánico inerte adecuado, o una mezcla de ellos. Son ejemplos típicos por ejemplo solventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. La reacción es ejecutada en ausencia de solventes próticos.

20 En la ejecución de la reacción de acuerdo con la invención, la apertura del anillo del anhídrido ocurre por adición del compuesto cuaternizable de nitrógeno, vía su grupo de oxígeno o nitrógeno reactivo (como por ejemplo grupo hidroxilo o grupo amino primario o secundario) y sin la escisión de agua de condensación. El producto de reacción que surge al respecto comprende un producto intermedio de ácido policarboxílico, con al menos un grupo emergente amido o un grupo emergente éster, y al menos un grupo emergente ácido carboxílico o carboxilato enlazado de modo intramolecular, en fracción estequiométrica respecto al grupo amino cuaternizable enlazado de modo intramolecular por la reacción de adición.

25 Teóricamente, el producto de reacción así formado puede ser purificado adicionalmente o puede retirarse el solvente. Sin embargo, usualmente esto no es obligatoriamente necesario, de modo que el producto de reacción puede ser transformado, sin purificación adicional, en la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

b) Cuaternización

30 La cuaternización en base a epóxido de acuerdo con la etapa (b) de reacción es ejecutada ahora sin adición de ácido, apartándose por completo de los procedimientos descritos hasta ahora del estado de la técnica. El resto de carboxilo formado mediante adición de amina soporta al respecto la apertura de anillo del epóxido, y con ello la cuaternización del grupo amino. El producto de reacción que surge al respecto no exhibe con ello anión ácido libre. Sin embargo, el producto tiene carga neutra, debido a su estructura de betaina.

35 Para la ejecución de la cuaternización, al producto de reacción o la mezcla de reacción de la etapa a) se añade al menos un compuesto de epóxido de la fórmula (II) anterior, en particular en las cantidades estequiométricas requeridas, para alcanzar el grado deseado de cuaternización. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable puede usarse por ejemplo 0,1 a 1,5 equivalentes, o 0,5 a 1,25 equivalentes, de agente de cuaternización. Sin embargo, en particular se usan fracciones aproximadamente equimolares de epóxido, para cuaternizar un grupo amino terciario. De modo correspondiente, son necesarias cantidades de uso mayores, para cuaternizar un grupo amino secundario o primario.

40 Para ello, típicamente se trabaja a temperaturas en el intervalo de 15 a 90 °C, en particular de 20 a 80 o 30 a 70 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 24 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 0,1 a 20 bar, como por ejemplo 1 a 10 o 1,5 a 3 bar de presión, sin embargo en particular

aproximadamente a presión normal. En particular es conveniente una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno.

En caso de ser necesario, para la formación del epóxido los reactivos pueden ser colocados previamente en un solvente orgánico alifático o aromático adecuado inerte o una mezcla de ellos, o estar presente aún una fracción suficiente de solvente de la etapa a) de reacción. Son ejemplos típicos por ejemplo solventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. De acuerdo con otra forma particular de realización la reacción es ejecutada también en ausencia de solventes orgánicos, en particular de solventes (orgánicos) próticos.

Son "solventes próticos", que de acuerdo con la invención en particular no encuentran aplicación, en particular aquellos con una constante dieléctrica mayor que 9. Tales solventes próticos contienen usualmente al menos un grupo HO y además pueden contener agua. Son ejemplos típicos por ejemplo glicoles y glicoléteres así como alcoholes, como alcoholes alifáticos, cíclicos-alifáticos, aromáticos o heterocíclicos.

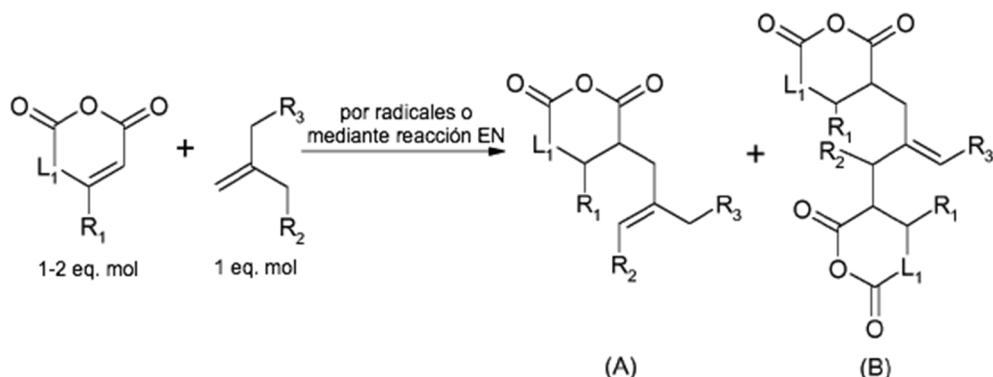
c) Procesamiento de la mezcla de reacción

Teóricamente, el producto de reacción así formado puede ser purificado adicionalmente o puede eliminarse el solvente. Sin embargo, usualmente esto no es obligatoriamente necesario, de modo que el producto de reacción puede ser utilizado sin purificación adicional como aditivo, dado el caso después de mezcla con otros componentes de aditivo (véase abajo), especialmente si en el producto de reacción no están presentes ácidos protónicos libres con efecto corrosivo.

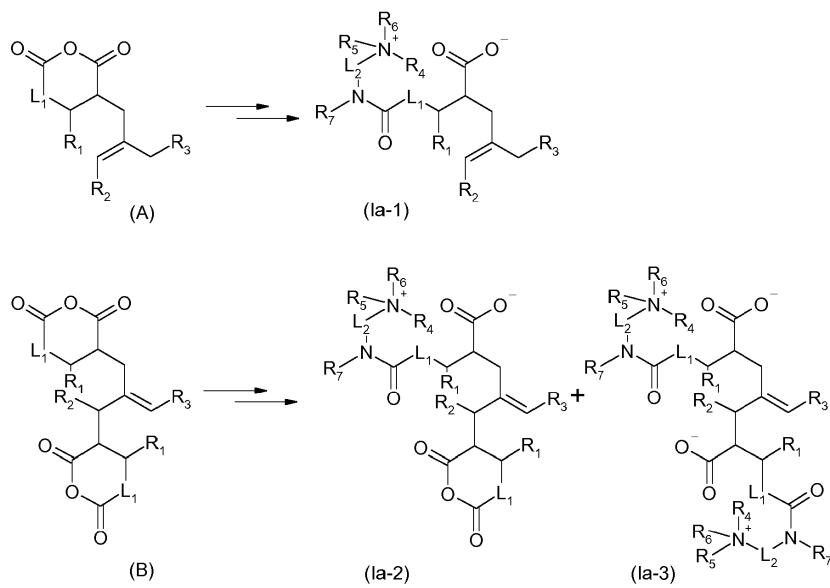
d) Ejemplo general

Como ejemplo no limitante para la reacción de un compuesto de anhídrido de ácido dicarboxílico sustituido con polialqueno, mediante adición de amina o adición de alcohol y subsiguiente cuaternización, se remite a los siguientes esquemas ejemplares de reacción, en los que R₁ a R₇, L₁ y L₂ poseen los significados anteriores:

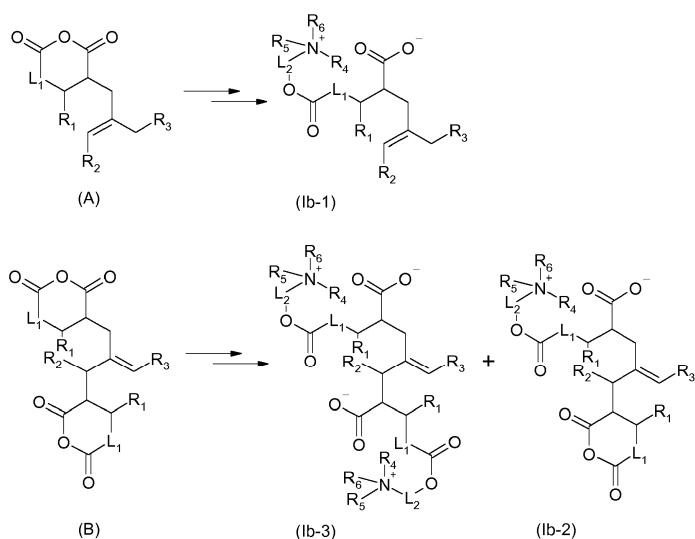
Etapa 1: preparación del anhídrido de ácido dicarboxílico sustituido



Etapa 2a: Aminación y cuaternización



Etapa 2b: Formación de éster y cuaternización

B) Otros componentes de aditivo

- 10 El combustible al que se ha añadido aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es una gasolina o en particular un combustible de destilado medio, sobre todo un combustible diésel.
El combustible puede contener otros aditivos comunes para el mejoramiento de la eficacia y/o disminución del desgaste.
En el caso de combustibles diésel, estos son en primera línea aditivos usuales de detergencia, aceites soporte, mejoradores de fluidez en frío, mejoradores de la capacidad de lubricación (*Lubricity Improver*), inhibidores de corrosión, desemulsificantes, agentes antihumo, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, inactivadores de metales, colorantes y/o solventes.

En el caso de motores a gasolina estos son sobre todo mejoradores de capacidad de lubricación (*Friction Modifier*), inhibidores de corrosión, desemulsificantes, agentes antihumo, antiespumantes, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, inactivadores de metales, colorantes y/o solventes.

En la siguiente sección se citan ejemplos típicos de coaditivos adecuados:

5 **B1) Aditivos de detergencia**

Preferentemente los aditivos corrientes de detergencia son sustancias anfifílicas, que poseen por lo menos un resto de hidrocarburo hidrófobo con un promedio aritmético de peso molecular (Mn) de 85 a 20.000 y por lo menos una agrupación polar, que es elegido de entre:

- 10 (Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;
- (Db) grupos nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo;
- (Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;
- (Dd) grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;
- 15 (De) grupos ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;
- (Df) agrupaciones polioxialquíleno-C₂ a C₄, que están terminadas por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato;
- (Dg) grupos éster de ácido carboxílico;
- (Dh) agrupaciones derivadas de anhídrido succínico con grupos hidroxi y/o amino y/o amido y/o imido; y/o
- 20 (Di) agrupaciones generadas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El resto hidrocarburo hidrófobo en los aditivos de detergencia anteriores, que cuidan de una suficiente solubilidad en el combustible, tiene un promedio aritmético de peso molecular (Mn) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, de modo particular preferentemente de 300 a 5.000, con preferencia más fuerte de 300 a 3.000, con preferencia aún más fuerte de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, sobre todo de 800 a 1500. Como restos hidrocarburo hidrófobos típicos, en particular en unión con las agrupaciones populares, entran en consideración en particular restos polipropenilo, polibuteno y poliisobuteno con un promedio aritmético de peso molecular Mn preferentemente en cada caso de 300 a 5.000, de modo particular preferentemente 300 a 3.000, con preferencia más fuerte 500 a 2.500, con preferencia aún más fuerte 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500.

- 30 Como ejemplos de los grupos anteriores de aditivos de detergencia se mencionan los siguientes: Son aditivos (Da) que contienen grupos mono- o poliamino preferentemente las polialquenmono- o polialquenpoliaminas en base a polipropeno o a polibuteno o poliisobuteno altamente reactivos (es decir, con enlaces dobles predominantemente terminales) o convencionales (es decir, con enlaces dobles predominantemente centrales) con Mn = 300 a 5.000, de modo particular preferentemente 500 a 2.500 y en particular 700 a 2.500. Tales aditivos en base a poliisobuteno altamente reactivo, que pueden ser preparados a partir del poliisobuteno que puede contener hasta 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas como dimetil aminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, son conocidas en particular a partir del documento EP-A 244 616. Si en la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles predominantemente centrales (usualmente en las posiciones β y γ), se ofrece la ruta de preparación mediante cloración y subsiguiente aminación o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono, hasta el compuesto de carbonilo o carboxilo y subsiguiente aminación bajo condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación pueden usarse en este caso aminas, como por ejemplo amoníaco, monoaminas o las poliaminas mencionadas anteriormente. En particular en el documento WO-A 94/24231 se describen los correspondientes aditivos en base a polipropeno.
- 35 Otros aditivos (Da) particulares que contienen grupos monoamino son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos con un promedio del grado de polimerización P = 5 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en particular en el documento WO-A 97/03946.
- 40 Otros aditivos (Da) particulares que contienen grupos monoamino son los compuestos obtenibles a partir de epóxidos de poliisobuteno, mediante reacción con aminas y subsiguiente deshidratación y reducción de los aminoalchoholes, como se describe en particular en el documento DE-A 196 20 262.

- 50 Los aditivos que contienen grupos (Db) nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos con promedio de grado de polimerización P = 5 a 100 o 10 a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en particular en el documento WO-

A96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Estos productos de reacción representan por regla general mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α,β -dinitropoliisobuteno) y hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

- 5 Los aditivos que contienen grupos (Dc) hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino son en particular productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles preferentemente a partir de poliisobuteno que exhibe predominantemente enlaces dobles terminales con Mn = 300 a 5.000, con amoníaco, mono- o poliaminas, como se describen en particular en el documento EP-A 476 485.
- 10 Los aditivos que contienen grupos carboxilo (Dd) o sus sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos son preferentemente copolímeros de olefinas de C₂ a C₄₀ con anhídrido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo han reaccionado completa o parcialmente hasta las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y un resto remanente de los grupos carboxilo con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular a partir del documento EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste de las válvulas y pueden, como se describe en el documento WO-A 87/01126, ser usados ventajosamente en combinación con detergentes comunes para combustible, como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.
- 15 Los aditivos que contienen grupos (De) ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos son preferentemente sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de un éster de ácido sulfosuccínico, como es descrito en particular en el documento EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para impedir la corrosión de las válvulas y pueden ser usados ventajosamente en combinación con detergentes corrientes para combustible, como poli(iso)buten-aminas o polieteraminas.
- 20 Los aditivos que contienen agrupaciones (Df) polioxi-C₂-C₄-alquileno son preferentemente poliéteres o polieteraminas, que son obtenibles mediante reacción de alcanoles C₂ a C₆₀, alcanodioles C₆ a C₃₀, mono- o di alquil-C₂ a C₃₀ aminas, alquilciclohexanoles C₁ a C₃₀ o alquil C₁ a C₃₀ fenoles con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por un grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante subsiguiente aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos son descritos en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. En el caso de poliéteres, tales productos satisfacen también las propiedades de aceites soporte. Son ejemplos típicos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isonorilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.
- 25 Los aditivos que tienen grupos (Dg) éster de ácido carboxílico son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esterálcoholes o -polioles son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Los representantes típicos de los ésteres son los adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelítatos de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y de iso-tridecanol. Tales productos satisfacen las propiedades del aceite soporte.
- 30 Los aditivos que contienen agrupaciones (Dh) derivadas de anhídrido succínico con grupos hidroxi y/o amino y/o amido y/o en particular imido, son preferentemente derivados correspondientes de anhídrido succínico sustituido con alquilo o alquenilo y en particular los derivados correspondientes de anhídrido poliisobuténil succínico, que son obtenibles por reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con Mn = preferentemente 300 a 5.000, de modo particular preferentemente 300 a 3.000, con preferencia más fuerte 500 a 2.500, con referencia a una fuente de 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500, con anhídrido maleico por la ruta térmica en una reacción Eno o mediante el poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxi y/o amino y/o amido y/o imido son por ejemplo grupos ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di- o poliaminas que, aparte de la función amida exhiben aún grupos amino libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una función amido, carboximidas con monoaminas, carboximidas con di- o poliaminas que, aparte de la función imido exhiben aún grupos amino libres, o diimidas que se forman por la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Sin embargo, en el sentido de la presente invención, por la presencia de agrupaciones D(h) imido, el otro aditivo de detergencia es usado sólo en máximo 100 % de la cantidad en peso de compuestos con estructura de betaina. Tales aditivos para combustible son conocidos en general y son descritos por ejemplo en los documentos (1) y (2).
- 35 Preferentemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alquenilo o derivados de ellos con aminas y de modo particular preferentemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobuteno o derivados de ellos con aminas. Para ello, son de particular interés los productos de reacción de poliaminas alifáticas (polialquileniminas) como en particular etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina, que exhiben una estructura imido.
- 40 Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) generadas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos, con aldehídos y mono- o poliaminas, son preferentemente productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetil aminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobuteno pueden provenir de poliisobuteno convencional o

altamente reactivo, con Mn = 300 a 5.000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" son descritas en particular en el documento EP-A 831 141 .

Pueden añadirse al combustible uno o varios de los aditivos de detergencia mencionados, en una cantidad tal que la tasa de dosificación en estos aditivos de detergencia es preferentemente de 25 a 2.500 ppm en peso, en particular 75 a 1.500 ppm en peso, sobre todo 150 a 1.000 ppm en peso.

B2) Aceites soporte

Los aceites soporte usados pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Los aceites soporte minerales adecuados son fracciones que surgen en el procesamiento del petróleo, como base lubricante pesada o aceites base con viscosidades como por ejemplo de las clases SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos de parafina y alcoxialcanoles. Así mismo, es adecuada una fracción conocida como "aceite de hidroruptura" y que surge en la refinación del petróleo (corte de destilación al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, obtenible a partir de aceite mineral natural hidrogenado catalíticamente e isomerizado bajo alta presión así como desparafinado). Así mismo, son adecuadas mezclas de los aceites soporte minerales mencionados anteriormente.

Son ejemplos de aceites soporte sintéticos adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas o poliolefinas internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquifenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácidos carboxílicos alcanoless de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas adecuadas los polimerizados de olefina con Mn = 400 a 1.800, sobre todo en base a polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

Son ejemplo de poliéteres o polieteraminas adecuados preferentemente compuestos que contienen agrupaciones polioxialquíleno C₂ a C₄, que son obtenibles mediante reacción de alcanoless C₂ a C₆₀, alcanodioles C₆ a C₃₀, mono- o dialquilaminas C₂ a C₃₀, alquil C₁ a C₃₀ ciclohexanoless o alquil C₁ a C₃₀ fenoless con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante subsiguiente aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos son descritos en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y el documento de EEUU US-A 4.877.416 . Por ejemplo como polieteraminas pueden usarse poli-alquilen C₂ a C₆ oxidaminas o derivados funcionales de ellas. Son ejemplos típicos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononifenolbutoxilatos así como poliisobutenobutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

Son ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos de alcanoless de cadena larga en particular los ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoless o polioles de cadena larga, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralfcoholes o -polioles son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Son representantes típicos de los ésteres los adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del isoctanol, isononanol, isodecanol y del iso-tridecanol, por ejemplo di-(n- o isotridecil)ftalato.

Por ejemplo en los documentos DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 452 328 y el documento EP-A 548 617 se describen otros sistemas adecuados de aceites soporte.

Son ejemplos de aceites soporte sintéticos adecuados de modo particular los poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, preferentemente aproximadamente 5 a 30, de modo particular preferentemente 10 a 30 y en particular 15 a 30 unidades de óxido de alquíleno C₃ a C₆, por ejemplo unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de isobutileno o mezclas de ellos, por molécula de alcohol. Los ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados son alcanoless de cadena larga o fenoless sustituidos con alquíleno de cadena larga, en los que el resto alquilo de cadena larga representa en particular un resto alquilo C₆ a C₁₈ de cadena recta o ramificada. Como ejemplos particulares se mencionan tridecanol y nonilfenol. Son poliéteres iniciados alcohol preferidos de modo particular los productos de reacción (productos de poliesterificación) de alcoholes C₆ a C₁₈ monovalentes alifáticos con óxidos de alquíleno C₃ a C₆. Son ejemplos de alcoholes C₆ - C₁₈ monovalentes alifáticos, hexanol, heptanol, octanol, 2-ethylhexanol, nonilalcohol, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros de constitución y de posición. Los alcoholes pueden ser usados tanto en forma del isómero puro, como también en forma de mezclas técnicas. Un alcohol preferido de modo particular es tridecanol. Son ejemplos de óxidos de alquíleno C₃ a C₆ óxido de propileno, como óxido de 1,2 propileno, óxido de butileno, como óxido de 1,2 butileno, óxido de 2,3 butileno, óxido de isobutileno o tetrahidofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. de modo particular se refieren en este caso óxidos de alquíleno C₃ a C₄, es decir, óxido de propileno como óxido de 1,2 propileno y óxido de butileno como óxido de 1,2 butileno, óxido de 2,3 butileno y óxido de isobutileno. En especial, se usa óxido de butileno.

Otros aceites soporte sintéticos adecuados son los alquifenoless alcoxilados, como se describen en el documento DE-A 10 102 913.

Aceites soporte particulares son los aceites soporte sintéticos, en los que se prefieren de modo particular los poliéteres iniciados con alcohol, descritos anteriormente.

El aceite soporte o la mezcla de diferentes aceites soporte es añadida al combustible en una cantidad preferentemente de 1 a 1.000 ppm en peso, de modo particular preferentemente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejorador de flujo en frío

- 5 Los mejoradores de flujo en frío adecuados son en principio todos los compuestos orgánicos, que están en capacidad de mejorar el comportamiento de fluidez de combustibles de destilado medio o combustibles diésel, en frío. De modo conveniente, tienen que exhibir una suficiente solubilidad en aceite. En particular entran en consideración para ello los mejoradores de flujo en frío usados comúnmente para destilados medios ("middle distillate flow improvers", "MDFI") de origen fósil, por consiguiente para combustibles diésel minerales usuales. Sin embargo, pueden usarse también
10 compuestos orgánicos, que en el uso en combustibles diésel usuales exhiben parcialmente o predominantemente las propiedades de un aditivo contra la deposición de cera ("WASA"). También pueden actuar parcial o completamente como formadores de núcleo. Sin embargo, pueden usarse también mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como formadores de núcleo.

Típicamente, el mejorador de flujo en frío es elegido de entre:

- 15 (K1) copolímeros de una olefina C₂ a C₄₀ con al menos otro monómero con insaturación etilénica;
 (K2) polímeros de peine;
 (K3) polioxialquilenos;
 (K4) compuestos polares de nitrógeno;
 (K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados; y
 20 (K6) ésteres de ácido poli(met)acrílico.

Pueden usarse también mezclas de diferentes representantes de una de las respectivas clases (K1) a (K6) y también mezclas de representantes de las diferentes clases (K1) a (K6).

Son monómeros adecuados de olefina C₂ a C₄₀ para los copolímeros de la clase (K1) por ejemplo aquellos con 2 a 20, en particular 2 a 10 átomos de carbono, así como con 1 a 3, preferentemente con 1 o 2, en particular con un enlace doble carbono-carbono. En el último caso mencionado, el enlace doble carbono-carbono puede estar dispuesto tanto de manera terminal (α -olefinas) como también de manera interna. Sin embargo, se prefieren las α -olefinas, de modo particular se prefieren α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y sobre todo etileno.

30 Para los copolímeros de la clase (K1), el al menos otro monómero con insaturación etilénica es elegido preferentemente de entre alquenilésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

Si están copolimerizadas otras olefinas, preferentemente éstas tienen mayor peso molecular que el monómero base de olefina C₂ a C₄₀. Por ejemplo si como monómero base de olefina se usa etileno o propeno, como otras olefinas son adecuadas en particular α -olefinas C₁₀ a C₄₀. En la mayoría de los casos, otras olefinas están entonces sólo copolimerizadas, aunque también se usan monómeros con funciones ésteres de ácido carboxílico.

35 Son ésteres adecuados de ácido (met)acrílico por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico con alcanoles C₁ a C₂₀, en particular alcanoles C₁ a C₁₀, sobre todo con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, isobutanol, tert.-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-ethylhexanol, nonanol y decanol así como isómeros estructurales de ellos.

40 Los alquenilésteres adecuados de ácidos carboxílicos son por ejemplo alquenil C₂ a C₁₄ ésteres, por ejemplo los vinil- y propenilésteres, de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo resto hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Entre ellos se prefieren los vinilésteres. Entre los ácidos carboxílicos con resto hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α respecto al grupo carboxilo, en los que el átomo de carbono α es de modo particular preferentemente terciario, es decir, el ácido carboxílico es un denominado ácido neocarboxílico. Sin embargo, preferentemente el resto hidrocarburo del ácido carboxílico es lineal.

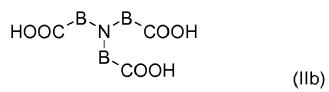
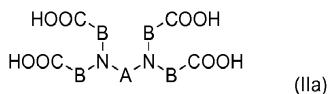
45 Son ejemplos de alquenilésteres adecuados de ácidos carboxílicos, vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato, vinil-2-ethylhexanoato, viniléster de ácido neopentanoico, viniléster de ácido hexanoico, viniléster de ácido neononanoico, viniléster de ácido neodecanoico y los correspondientes propanil-ésteres, en los que se prefieren los vinilésteres. Un alqueniléster de ácido carboxílico particularmente preferido es vinilacetato; los copolímeros típicos del grupo (K1) resultantes de ellos son los más frecuentemente usados copolímeros de etileno-vinilacetato ("EVA").

50 En el documento WO 99/29748 se describen copolímeros de etileno-vinilacetato utilizables de modo particularmente ventajoso, y su preparación.

Como copolímeros de la clase (K1) son adecuados también aquellos que contienen copolimerizados dos o varios alquenilésteres de ácidos carboxílicos, diferentes uno de otro, en los que estos se diferencian en la función alquenilo y/o en el grupo ácido carboxílico. Así mismo son adecuados copolímeros que, aparte de el/los alqueniléster(es) de ácidos carboxílicos, contienen copolimerizada al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico.

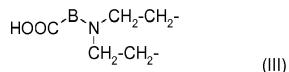
- 5 También son adecuados como copolímeros de la clase (K1) terpolímeros de una α -olefina C₂ a C₄₀, un alquiléster C₁ a C₂₀ de un ácido monocarboxílico con insaturación etilénica con 3 a 15 átomos de carbono y un éster de alquenilo C₂ a C₁₄ de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono. Tales terpolímeros son descritos en el documento WO 2005/054314. Un polímero típico de tales está constituido por etileno, 2-ethylhexil éster de ácido acrílico y vinilacetato.
- 10 El al menos uno o los otros monómeros con insaturación etilénica están copolimerizados en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad preferentemente de 1 a 50 % en peso, en particular de 10 a 45 % en peso y sobre todo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad del copolímero. La fracción principal en peso de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (K1) proviene con ello por regla general de las olefinas base C₂ a C₄₀.
- 15 Los copolímeros de la clase (K1) exhiben preferentemente un promedio aritmético de peso molecular Mn de 1.000 a 20.000, de modo particular preferentemente de 1.000 a 10.000 y en particular de 1.000 a 8.000.
- 20 Los polímeros de peine típicos del componente (K2) son obtenibles por ejemplo mediante la copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero con insaturación etilénica, por ejemplo con una α -olefina o un éster insaturado como vinilacetato, y subsiguiente esterificación de la función anhídrido o ácido con un alcohol con al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros de peine adecuados son copolímeros de α -olefinas y comónómeros esterificados, por ejemplo copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros de peine adecuados pueden ser también polifumaratos o polimaleinatos. Además, son polímeros de peine adecuados los homo- y copolímeros de viniléteres. Los polímeros de peine adecuados como componentes de la clase (K2) son por ejemplo también aquellos que se describen en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties" , N. A. Plate y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas mezclas de polímeros de peine.
- 25 Los polioxialquilenos adecuados como componentes de la clase (K3) son por ejemplo polioxialquilenésteres, polioxialquilenéteres, polioxialquilenesteréteres mixtos y mezclas de ellos. Preferentemente estos contienen compuestos de polioxialquileno con al menos uno, preferentemente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileno con un promedio aritmético de peso molecular de hasta 5.000. Tales compuestos de polioxialquileno son descritos por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455. Los compuestos particulares de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un promedio aritmético de peso molecular de 100 a 5.000. Además son adecuados polioxialquilenmono- y -diésteres de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono como ácido esteárico o ácido behénico.
- 30 35 Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componentes de la clase (K4) pueden ser de naturaleza tanto iónica como no iónica y poseen preferentemente al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo terciario de nitrógeno de la fórmula general >NR7, en la que R7 representa un resto hidrocarburo C₈ a C₄₀. Los sustituyentes de nitrógeno pueden estar presentes también cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Son ejemplos de tales compuestos de nitrógeno las sales de amonio y/o amidas, que son obtenibles mediante la reacción de al menos una amina sustituida con al menos un resto hidrocarburo, con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxílico o con un derivado adecuados de ellos. Preferentemente las aminas contienen al menos un resto alquilo C₈ a C₄₀ lineal. Para la preparación de los compuestos de nitrógeno polares mencionados, son aminas primarias adecuadas por ejemplo octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores, para ello son aminas secundarias adecuadas por ejemplo dioctadecilamina y metilbehenilamina. Son adecuadas para ello también mezclas de aminas, en particular mezclas de aminas accesibles a escala industrial como aminas grasas o aminas de tall hidrogenadas, como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Para la reacción, son ácidos adecuados por ejemplo ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con restos hidrocarburo de cadena larga.
- 40 45 50 En particular el componente de la clase (K4) es un producto de reacción oleosoluble de por lo menos un ácido poli(C₂ a C₂₀ carboxílico) que exhibe grupos amino terciarios, con aminas primarias o secundarias. Los ácidos poli(C₂ a C₂₀ carboxílicos), que son la base de este producto de reacción, que exhiben por lo menos grupo amino terciario contienen preferentemente por lo menos 3 grupos carboxilo, en particular 3 a 12, sobre todo 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos exhiben preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están enlazadas de manera adecuada a los ácidos policarboxílicos, usualmente mediante uno o varios átomos de carbono y/o de nitrógeno. Preferentemente están unidos al átomo terciario de nitrógeno, que en el caso de varios átomos de nitrógeno están unidos mediante cadenas de hidrocarburo.

Preferentemente el componente de la clase (K4) es un producto de reacción oleosoluble en base a lo menos un ácido poli(C₂ a C₂₀ carboxílico) que exhibe grupos amino terciarios, de las fórmulas generales IIa o IIb



5

en las cuales la variable A representa un grupo alquíleno C₂ a C₆ ramificado o lineal o la agrupación de la fórmula III



y la variable B denomina un grupo alquíleno C₁- a C₁₉. Los compuestos de las fórmulas generales IIa y IIb exhiben en particular las propiedades de un WASA.

10 Además, el producto de reacción preferentemente oleosoluble del componente (K4), en particular el de las fórmulas generales IIa o IIb, es una amida, una sal de amidamonio o una sal de amonio, en la cual ninguno, uno o varios grupos ácido carboxílico están transformados en grupos amido.

15 Los grupos alquíleno C₂ a C₆ de cadena recta o ramificada de las variables A son por ejemplo 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y en particular 1,2-etileno. Preferentemente la variable A comprende 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

20 Los grupos alquíleno C₁ a C₁₉ de las variables B son por ejemplo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, hexadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno y en particular metileno. Preferentemente la variable B comprende 1 a 10, en particular 1 a 4 átomos de carbono.

Como asociados de reacción para los ácidos policarboxílicos para la formación del componente (K4), las aminas primarias y secundarias son usualmente monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Éstas aminas primarias y secundarias pueden ser elegidas de una multiplicidad de aminas, que portan restos hidrocarburo - dado el caso unidos mutuamente.

25 Usualmente éstas aminas que son base de los productos de reacción oleosolubles del componente (K4), son aminas secundarias y exhiben la fórmula general HN(R⁸)₂, en la cual las dos variables R⁸ significan, independientemente una de otra, en cada caso restos alquilo C₁₀ a C₃₀, en particular restos alquilo C₁₄ a C₂₄ de cadena recta o ramificados. Estos restos alquilo de cadena larga son preferentemente de cadena recta o ramificados sólo en un bajo grado. Por regla general las aminas secundarias mencionadas se derivan, respecto a su resto alquilo de cadena larga, de ácidos grasos que ocurren de modo natural, o de sus derivados. Preferentemente los dos restos R⁸ son iguales.

30 Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas a los ácidos policarboxílicos por medio de estructuras amido o en forma de sales de amonio, también sólo una parte puede estar presente como estructuras amido y la otra parte como sales de amonio. Preferentemente no hay grupos ácidos libres o hay solo pocos. Preferentemente los productos de reacción oleosolubles del componente (K4) están presentes completamente en forma de la estructura de amido.

35 Ejemplos típicos de tales componentes (K4) son los productos de reacción del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminatetraacético o del ácido propilen-1,2-diaminatetraacético con en cada caso 0,5 a 1,5 mol por grupo carboxilo, en particular 0,8 a 1,2 mol por grupo carboxilo, de dioleilamina, dipalmitinamina, diamina grasa de coco, diestearilamina, dibehenilamina o en particular diamina grasa de sebo. Un componente (K4) preferido de modo particular es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminatetraacético y 4 mol de diamina grasa de sebo hidrogenada.

40 Como otros ejemplos típicos para el componente (K4) se mencionan las sales de N,N-dialquilamonio de 2-N',N' - dialquilamidobenzoatos, por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de anhídrido ftálico y 2 mol de diamina grasa de sebo, en el que esta última puede estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alquenilespirobislactona con 2 mol de una dialquilamina, por ejemplo diamina grasa de sebo y/o amina grasa de sebo, en las que las dos últimas pueden estar hidrogenadas o no hidrogenadas.

45 Otros tipos típicos de estructura para los componentes de la clase (K4) son compuestos cíclicos con grupos amino terciarios, o condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga con polímeros que tienen ácidos carboxílicos, como se describen en el documento WO 93/18115.

Son ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados adecuados como mejoradores de flujo en frío de los componentes de la clase (K5) por ejemplo las amidas de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos oleosolubles de ácido de orto-sulfobenzoico, en los cuales la función ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes amonio sustituidos con alquilo, como se describen en el documento EP-A 261 957 .

- 5 Son ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como mejoradores de flujo en frío de los componentes de la clase (K6), tanto homo- como también copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Preferentemente son copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico diferentes uno de otro, que se diferencian respecto al alcohol condensado. Dado el caso del copolímero contiene copolimerizado aún otro monómero con insaturación olefínica, diferente de aquellos. El promedio ponderado de peso molecular del polímero es preferentemente 50.000 a 10 500.000. Un polímero preferido de modo particular es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes C₁₄ y C₁₅ saturados, en el que los grupos ácidos están neutralizados con amina de sebo hidrogenada. Los ésteres adecuados de ácido poli(met)acrílico son descritos por ejemplo en el documento WO 00/44857.

10 Al combustible de destilado medio o combustible diésel se añade el mejorador de flujo en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de flujo en frío, en una cantidad total preferentemente de 10 a 5.000 ppm en peso, de modo particular preferentemente de 20 a 2.000 ppm en peso, con preferencia más fuerte de 50 a 1.000 ppm en peso y en particular de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

B4) Mejorador de capacidad de lubricación

20 Los mejoradores adecuados de capacidad de lubricación (*Lubricity Improver o Friction Modifier*) se basan usualmente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos los ácidos grasos de colofonia líquida, como se describe por ejemplo en el documento WO 98/004656 , y glicerinmonooleato. También son adecuados como tales mejoradores de capacidad de lubricación los productos de reacción de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas descritos en el documento US 6 743 266 B2 .

B5) Inhibidores de corrosión

25 Son inhibidores de corrosión adecuados por ejemplo ésteres de ácido succínico, sobre todo con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, etanolaminas sustituidas y productos que son distribuidos bajo los nombres comerciales RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Ethyl Corporation).

B6) Desemulsificantes

30 Son desemulsificantes adecuados por ejemplo las sales alcalinas o alcalinotérreas de fenol- y naftalenosulfonatos sustituidos con alquilo y las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos, además compuestos neutros como alcoholalcoxilatos, por ejemplo alcoholetoxilatos, fenolalcoxilatos, por ejemplo tert-butilfenoletoxilato o tert-pentilfenoletoxilato, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo también en forma de copolímeros de bloque EO/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

B7) Antihumo

35 Son agentes antihumo adecuados por ejemplo condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antiespumantes

40 Son antiespumantes adecuados por ejemplo polisiloxanos modificados con poliéter, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhone Poulenc).

B9) Mejoradores de índice de Cetano

Los mejoradores adecuados de índice de Cetano son por ejemplo nitratos alifáticos como 2-ethylhexilnitrato y ciclohexilnitrato así como peróxidos como di-tert-butilperóxido.

B10) Antioxidantes

45 Son antioxidantes adecuados por ejemplo fenoles sustituidos, como 2,6-di-tert.-butilfenol y 6-di-tert.-butil-3-metilfenol así como fenilendiaminas como N,N'-di-sec.-butil-p-fenilendiamina.

B11) Inactivadores de metales

50 Son inactivadores adecuados de metales por ejemplo derivados de ácido salicílico como N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

B12) Solventes

Son adecuados por ejemplo solventes orgánicos apolares como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "white spirit" y productos que son distribuidos bajo los nombres comerciales SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como solventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes como 2-5 etilhexanol, decanol e isotriptanol. Tales solventes llegan usualmente al combustible diésel, junto con los aditivos y coaditivos mencionados anteriormente, a los que deberían diluir o disolver para mejor manipulación.

C) Combustibles

El aditivo de acuerdo con la invención es adecuado de manera sobresaliente como adición para el combustible y en principio puede ser usado en cualquier combustible. Causa toda una serie de efectos ventajosos en la operación de 10 los motores de combustión con combustibles. Preferentemente se usa el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención, en combustibles de destilado medio, en particular combustibles diésel.

Por ello son objetivo de la presente invención también combustibles, en particular combustibles de destilado medio, 15 con un contenido eficaz del aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención, como aditivo para alcanzar los efectos ventajosos en la operación de motores de combustión, por ejemplo de motores diésel, en particular de motores diésel de inyección directa, sobre todo de motores diésel con sistemas de inyección de carril común. Este contenido eficaz (tasa de dosificación) está por regla general en 10 a 5.000 ppm en peso, preferentemente en 20 a 1.500 ppm en peso, en particular en 25 a 1.000 ppm en peso, sobre todo en 30 a 750 ppm en peso, referido en cada caso la cantidad total de combustible.

Los combustibles de destilado medio como combustibles diésel o gasóleo son preferentemente refinados de petróleo 20 que tienen usualmente un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son usualmente destilados con un punto de 95% de hasta 360 °C o también por encima de ello. Sin embargo pueden ser también los denominados "diésel ultrabajos en azufre" o "diésel de ciudad" caracterizados por un punto de 95% de por ejemplo máximo 345 °C y un contenido de azufre de máximo 0,005 % en peso o por un punto de 95% de por ejemplo 285 °C y un contenido de azufre de máximo 0,001 % en peso. Aparte de los combustibles de destilado medio minerales obtenidos por refinación 25 o combustibles diésel, son adecuados también aquellos que son obtenibles mediante gasificación de carbono o licuefacción de gas [combustibles "gas a líquido" (GTL)] o mediante licuefacción de biomasa [combustibles de "biomasa a líquido" (BTL)]. Son adecuadas también mezclas de los combustibles de destilado medio mencionados anteriormente o combustibles diésel, con combustibles regenerativos, como biodiesel o bioetanol.

Las calidades de los gasóleos y combustibles diésel son establecidas en más detalle por ejemplo en DIN 51603 y EN 30 590 (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a edición, volumen A12, pp. 617 y siguientes).

El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención puede ser usado, aparte de su aplicación en los combustibles de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal mencionados anteriormente, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, también en mezclas de tales destilados medios con aceites biocombustibles (biodiesel). En el sentido de la presente invención, tales mezclas están comprendidas también en el concepto "combustible de destilado medio". Son comunes en el mercado y contienen usualmente los aceites biocombustibles en cantidades secundarias, 35 típicamente en cantidades de 1 a 30 % en peso en particular de 3 a 10 % en peso, referidas a la cantidad total del destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite biocombustible.

Los aceites biocombustibles se basan por regla general en ésteres de ácidos grasos, preferentemente esencialmente 40 en alquilésteres de ácidos grasos, que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Se entienden por alquilésteres usualmente alquilésteres pequeños, en particular alquilésteres C₁ a C₄, que son obtenibles mediante transesterificación de los glicerídos, en particular triglicerídos, que ocurren en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, por medio de alcoholos pequeños, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Los alquilésteres 45 pequeños típicos en base a aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que encuentran para ello uso como aceite biocombustible o componentes, son por ejemplo metilésteres de girasol, metilésteres de aceite de palma ("PME"), metilésteres de aceite de soja ("SME") y en particular metilésteres de aceite de colza ("RME").

De modo particular preferentemente los combustibles de destilado medio o combustibles diésel son aquellos con bajo contenido de azufre, es decir con un contenido de azufre menor que 0,05 % en peso, preferentemente menor que 0,02 % en peso, en particular menor que 0,005 % en peso y en especial menor que 0,001 % en peso de azufre.

Como gasolinas entran en consideración todas las composiciones de gasolinas comunes en el mercado. Como 50 representantes típicos deberían mencionarse en esta memoria los combustibles base Eurosolar comunes en el mercado de acuerdo con EN 228. Además, para la presente invención son campos posibles de uso también las composiciones de gasolinas de la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698.

El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es adecuado en particular como aditivo para combustible en 55 composiciones combustibles, en particular en combustibles diésel, para superar los problemas ilustrados al principio en motores diésel de inyección directa, sobre todo en aquellos con sistemas de inyección de carril común.

La invención es ahora descrita en más detalle mediante los siguientes ejemplos de realización:

Parte experimental:A. Procedimientos generales de prueba

a) Determinación del contenido de amida o imida mediante espectroscopia IR

La presencia de amida o imida en una muestra es verificada mediante espectrometría IR. La banda IR característica para amida está en $1.667 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, mientras la banda IR característica de la imida está en $1.705 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Para ello, las muestras fueron diluidas en Solvesso al 50% (m/m) y medidas en una cubeta de CaF_2 de $29 \mu\text{m}$.

b) Prueba de motores

b1) Prueba XUD9 - determinación de la restricción de flujo

La ejecución ocurre de acuerdo con las determinaciones estándar de acuerdo con CEC F-23-1-01.

10 b2) Prueba DW10 - determinación de la pérdida de potencia por deposición en el inyector en el motor diésel de carril común

Para la investigación de la influencia de los aditivos en el desempeño de motores diésel de inyección directa, se determinó la pérdida de potencia (*powerloss*) siguiendo el procedimiento oficial de prueba CEC F-098-08. La pérdida de potencia es una medida directa de la formación de deposiciones en los inyectores.

15 15 Se usó un motor diésel de inyección directa de carril común, de acuerdo con los procedimientos de prueba CEC F-098-08. Como combustible se usó un combustible diésel común en el mercado, de la compañía Haltermann (RF-06-03). A éste se le añadió, para estimular de manera artificial la formación de deposiciones en los inyectores, 1 ppm en peso de zinc, en forma de una solución de didodecanoato de zinc. Los resultados ilustran la pérdida relativa de potencia a 4.000 rpm, medida durante una operación que duró 12 horas. El valor "t0" indica al respecto la pérdida de potencia estandarizada (100%) al valor después de 10 minutos; el valor "t1" indica la pérdida de potencia estandarizada al valor después de una hora.

20 c) Prueba corta de sedimentación (prueba KS) - determinación del efecto como mejorador de flujo en frío

Por el almacenamiento de combustibles diésel en el tanque de almacenamiento o del automotor a temperaturas por debajo del punto de enturbiamiento (CP) podrían depositarse las parafinas precipitadas. La fase de fondo rica en parafinas que se forma al respecto tiene un mal comportamiento en frío, puede obstruir los filtros del automóvil y de este modo conducir al colapso de la entrega de combustible.

25 30 Con la prueba KS se simula y evalúa visualmente una posible sedimentación en el tanque del automóvil. De la fase de combustible diésel enriquecida con parafinas, obtenida en la prueba, se determinan los valores CP y CFPP. La comparación de estos valores con los del combustible no sedimentado permite inferencias sobre el comportamiento en frío del combustible. Para ello se determinan los valores Delta CP o Delta CFPP.

35 35 Para la prueba se acondiciona el combustible diésel (DK) que va a ser probado, dado el caso con aditivo, por un total de 16 h a -13°C. Ocurre una evaluación visual. A continuación se succiona desde arriba cuidadosamente 80 % en volumen de la fase superior del combustible. Después de calentar y homogeneizar la fase inferior remanente de 20%, se determinan de ella el punto de enturbiamiento (CPKS) y el punto de taponamiento del filtro frío (CFPPKS), con aparatos de por sí conocidos.

40 40 Para la ejecución, se filtran las cantidades necesarias de muestra, para separar suciedad, componentes de coque, agua u otras impurezas no disueltas, mediante un filtro de pliegues (de acuerdo con DIN EN 116). Se llena el recipiente de muestras (cilindro de medición con escala) con 550 ml de líquido de muestra. En tanto se requiera, a la muestra se añade aditivo. En un baño de agua ocurre un calentamiento a 50 °C. Se retira el recipiente de muestras del baño de agua y se seca. Se homogeneiza la muestra mediante caída y sacudimiento. Se determinan los valores de partida CP y CFPP ("originales") de cantidades parciales. Mediante permanencia al aire se aproxima la temperatura de las muestras a 25 °C.

45 45 Se suspende el recipiente de muestra con 500 ml de contenido de muestra mediante el dispositivo de sujeción, en un baño de líquido. La atemperación comienza a 25 °C. Se enfriá la muestra en un periodo de 2 h 40 min a -13°C. La muestra es almacenada a -13 °C por 13 h 20 min.

Mediante un dispositivo de succión, se succiona la muestra desde arriba hasta una cantidad residual de 100 ml (20 %). Se mantienen tan bajos como sea posible los movimientos de la muestra y turbulencias. Se calienta el recipiente de muestra con la fase inferior de 20% allí remanente, a 50 °C. Se homogeneiza la fase inferior y se le usa para la determinación de los valores finales de CP y CFPP (es decir, CPKS y CFPPKS).

50 d) Detección de la estructura de betaína

- La detección de la estructura de betaína en aditivos de acuerdo con la invención y sus precursores de síntesis ocurre mediante determinación de masa, aplicando Espectroscopia de masas de tiempo de vuelo de desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-TOF-MS). El análisis ocurre bajo las siguientes condiciones: se usa el aparato BIFLEX 3 de la compañía Bruker y un láser UV con longitud de onda de 337nm. Se eleva la potencia del láser hasta que se alcanza el umbral de emisión de los iones. La matriz consiste en 20 g/l de Ditranol en THF (sometido a intercambio iónico), en lo cual se usa una concentración de polímero de aproximadamente 2 g/l en THF. El procedimiento de operación es el siguiente: se mezcla la matriz con el respectivo polímero en la relación 1:1 y se seca 1 µl de ello sobre el objetivo ("técnica de gota seca"). Luego se disuelven las fracciones secas en 20 µl de la solución de matriz y finalmente se mide. En total se adicionan por medición 100 espectros individuales.
- 5 Además el análisis es ejecutado también mediante ESI-LC/MS (spectrometría de masas con cromatografía líquida con ionización por electroatomización) en el solvente THF. Para ello se usa el sistema LTQ/FT (Thermo) MS y el sistema LC consistente en bomba HP 1100 Bin, HP 1100 ALS y HP 1100 DAD. Se disuelven aproximadamente 10 mg de sustancia de prueba en 1 ml de THF y se mide a temperatura ambiente. La disolución es 100.000.
- 10 e) Determinación de la compatibilidad del aceite para motores de combustibles diésel (DK)
- 15 La determinación ocurrió de acuerdo con los instructivos del catálogo de criterios establecido por el Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK) para la prueba de aditivos de lubricación en combustibles diésel (reporte DGMK 531)
- 20 En el sistema de combustible de automóviles diésel existe la posibilidad de que bajas cantidades de aceite para motor en lleguen al circuito de combustible diésel. En algunos casos se ha observado que tuvieron lugar reacciones entre los componentes del aceite para motor y los aditivos contenidos en el combustible diésel, que condujeron a obstrucciones de los filtros de combustible y con ello a la falla del automotor. Por ello, se desarrolló un procedimiento de prueba, con cuya ayuda se reconocieron y evaluaron reacciones entre los aditivos del aceite para motor y aditivos del combustible diésel, que conducirían a obstrucciones del filtro.
- 25 El aditivo que va a ser probado es mezclado con la misma cantidad del aceite para motor establecido y se acondiciona durante tres días a 90 °C. Después de este acondicionamiento se completa la mezcla con combustible diésel, se mezcla y se la evalúa con ayuda de la prueba SEDAB (reporte DGMK 531, anexo II-A). Los resultados de ambas pruebas permiten una declaración sobre la "compatibilidad con el aceite para motor" del aditivo para combustible diésel que va a ser probado.
- Aparatos y agentes de prueba:
- 30 - matraz Erlenmeyer de 500 ml con tapón de vidrio esmerilado NS19
 - alfa-metilnaftaleno
 - combustible diésel, que pasa satisfactoriamente la prueba SEDAB
 - aceite para motor (CEC referencia Lub RL-189, SAE 15W-40)
- 35 El DK suministrado para la ejecución de la prueba así como el aceite para motor son evaluados desde su primer uso con la ayuda de la prueba SEDAB. Para ello se disuelven 10 g de aceite para motor en 500 ml de DK. Eventualmente, para el mejoramiento de la solubilidad se añaden 10 ml de alfa-metilnaftaleno y se repite la homogenización. Esta mezcla es evaluada de inmediato en la prueba SEDAB. Si la mezcla es filtrable de manera inobjetable, entonces puede usarse el DK para la ejecución de la prueba.
- 40 En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se pesan en cada caso 10 g de aceite para motor y 10 g del aditivo que va a ser probado y a continuación se homogeneiza mediante giros del matraz. Con mala miscibilidad se agregan adicionalmente 10 ml de alfa-metilnaftaleno y se homogeneiza nuevamente. Se cierra esta mezcla con un tapón de vidrio y se acondiciona por tres días a una temperatura de 90 °C en la cámara de secado.
- 45 Después del acondicionamiento se deja enfriar la mezcla por una hora a temperatura ambiente y se evalúa visualmente por eventuales secreciones, turbideces, formaciones de gel, etc.. Se completa la mezcla con combustible diésel hasta 500 ml y se mezcla bien. Ocurre una evaluación visual. Si se formasen secreciones, entonces se suspenden éstas antes de la ejecución de la prueba SEDAB, mediante sacudimiento vigoroso. Después de dos horas de reposo se evalúa nuevamente en forma visual las mezcla y luego se filtra mediante un filtro de 0,8 µm a una diferencia de presión de 80 kPa (véase el instructivo de prueba SEDAB). La totalidad de la cantidad tiene que ser filtrable dentro del tiempo establecido.
- 50 Por ocurrencia de secreciones, turbideces, formaciones de gel y/o mala facilidad de filtración en la prueba SEDAB, el aditivo es clasificado como no compatible con el aceite para motor. Con buena facilidad de filtración y hallazgo visual impecable, el aditivo es clasificado como compatible con el aceite para motor.

Datos para la prueba SEDAB:

Para ello, 500 ml de un DK tratado previamente son succionados a través de un filtro de membrana. Se determina el tiempo en segundos que es usado para filtrar este volumen a 20 ± 2 °C y 200 hPa (es decir, una diferencia de presión de aproximadamente 800 hPa). Si este tiempo está en dos minutos, entonces se registra la cantidad de filtrado obtenida después de dos minutos.

5 Aparatos/materiales necesarios

- Filtro de membrana: compañía Sartorius, de nitrato de celulosa, blanco, liso, diámetro de 50 mm. Ancho de poro 0,8 µm.

- Aparato de filtración: dispositivo de filtración con embudo de 500 ml: Sartorius SM 16 201

- Frasco de succión: capacidad de 1000 ml

10 - Sistema de vacío: por ejemplo TOM-VAC 1 Automatic Zerosystem de vacío constante con una presión mínima de 200 hPa.

- Cámara de secado para atemperar a 90 ± 3 °C sin aire

- Pinzas

- Cápsulas de Petri de vidrio, diámetro de 125 mm con tapa adecuada

15 - Recipientes para muestras: cilindro con pedestal (capacidad de almacenamiento 500 ml) con esmerilado de vidrio y tapones.

Para la preparación de las muestras se sacude el recipiente con muestras de la muestra original de combustible con 20 recorridos perpendiculares. Se dejan reposar las muestras por 16 horas a temperatura ambiente. Inmediatamente antes de la medición, se homogeneiza el combustible una vez más mediante sacudimiento (10 recorridos) y se coloca en los embudos de 500-ml del aparato de prueba.

20 Se acondicionan los filtros de membrana a 90 ± 3 °C por media hora en la cámara de secado y a continuación se guardan hasta el uso en un desecador. Se inserta el filtro de membrana preparado de manera correspondiente, en el aparato de filtración. Se llena el embudo de 500 ml con la totalidad de la muestra (500 ml) y luego de inmediato se aplica una presión de 200 hPa (absoluta, correspondiente a una diferencia de presión de aproximadamente 800 hPa).

25 Se cuida que la muestra de combustible no se derrame posteriormente. El tiempo de filtración es indicado redondeando a segundos completos. Si se excede tiempo de filtración de dos minutos, sin que la totalidad de la muestra pueda ser filtrada, entonces se termina la prueba y se mide el volumen de combustible que pasó hasta ese momento. Los datos del resultado son en este caso "> 2 minutos" y la cantidad de muestra (ml) filtrada hasta la interrupción. Si el tiempo de filtración de la muestra está por encima de dos minutos, debería calentarse un patrón correspondiente por 30

30 minutos a 50 °C y a continuación filtrarse. En tanto el resultado de mediciones de a su vez cerca a dos minutos, debería determinarse la suciedad total del combustible, de acuerdo con DIN 51 419.

Después de la filtración se enjuaga el embudo y el filtro con n-heptano y a continuación con gasolina blanca (40/80) libre de DK. Con una pinza se retira cuidadosamente el filtro de membrana de la placa del filtro, se coloca en una cápsula de Petri limpia y se seca por 30 minutos con la tapa semiabierta en una cámara de secado a 90 ± 3 °C.

35 Después de ello se coloca en el desecador la cápsula de Petri por lo menos 15 minutos para el enfriamiento.

40 Las muestras que son filtrables en un período de dos minutos de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, son clasificadas como "no críticas" respecto al presente procedimiento de medición. Los combustibles diésel que no son filtrables dentro de este tiempo, son clasificados como "críticos" y pueden conducir a obstrucciones de filtro en automotores y estaciones de llenado de combustible. Para muestras con comportamiento crítico, debería investigarse ópticamente (por microscopía) o por medio de espectroscopia de infrarrojo, el filtro de membrana respecto a la causa de la obstrucción.

B. Ejemplos de fabricación y análisis:

Reactivos usados

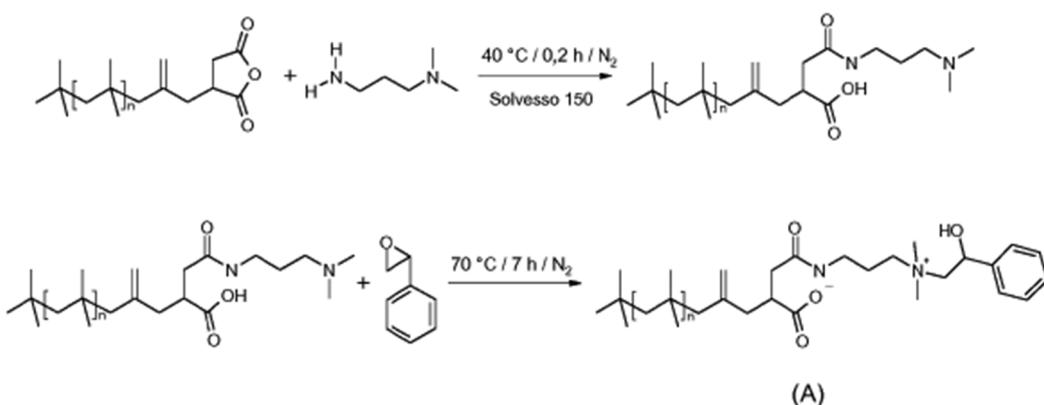
PIBSA: Mw = 1.100; índice de saponificación = 85 mg KOH/g

DMAPA: Mw = 102,18

Óxido de estireno: Mw = 120,15

Ácido acético: Mw = 60,05

Ejemplo 1 de fabricación: síntesis de una succinamida cuaternizada, libre de ácido, de acuerdo con la invención (PIBSA/DMAPA/óxido de estireno; amidación a 40 °C)

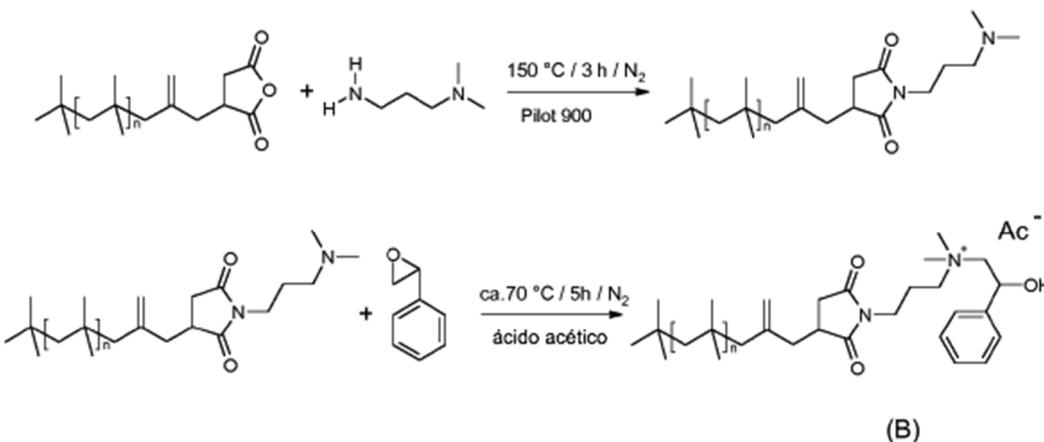


5 Se disuelven 386,8 g (0,35 mol) de anhídrido poliisobutensuccínico (PIBSA 1000) en un matraz de cuatro cuellos de 2 litros a temperatura ambiente bajo una débil corriente de N₂ en 176 g Solvesso 150. Después de la adición de 29,9 g (0,29 mol) 3-dimetil amino-1-propilamina (DMAPA) se eleva la temperatura de reacción a 40 °C. Se agita la solución por 10 minutos a 40 °C. A continuación se añaden 34,2 g (0,29 mol) de (1,2-epoxietil)-benceno y sigue otro tiempo de reacción de 7 horas a 70 °C bajo N₂. Finalmente se ajusta la solución con 274,9 g de Solvesso 150 a un contenido de sustancia activa de 50 %.

10 Mediante análisis por IR pudo verificarse la formación del producto de adición de amida (A) de acuerdo con la invención.

Por medio de ESI-LC/MS y MALDI-TOF-MS se probó experimentalmente la estructura de betaína de (A).

15 Ejemplo 2 de preparación (comparación): Síntesis de una succinimida cuaternizada que tiene ácido (PIBSA/DMAPA/óxido de estireno/ácido acético) análogo al documento WO2006/135881



20 La totalidad de la ejecución del ensayo ocurre bajo corriente débil de N₂. Se agitan PIBSA 1000 (481,61 g) y aceite Pilot 900 (84,99g) a 110 °C en el recipiente. Luego se dosifica DMAPA (37,28g) en un periodo de 42 minutos a 110-115 °C. Se observa una ligera reacción exotérmica. A continuación se calienta hasta 150 °C y se agita por 3h a 150°C para eliminar el agua de reacción. Luego se enfria la carga hasta temperatura ambiente y se le añade sucesivamente MeOH (152g), ácido acético (21,91g) y óxido de estireno (43,84g). Luego se agita la carga por 5h en reflujo (67-69 °C). Despues de reposo durante la noche a 30-35 °C se concentra la carga mediante destilación (1h/ 600 Pa / 36 °C en baño de aceite). Se ajusta el peso resultante de 661,1g con aceite Pilot900 (493,07g) a un contenido de sustancia activa de 50%.

Mediante análisis por IR pudo verificarse la formación de la imida (B).

Por medio de ESI-LC/MS y MALDI-TOF-MS pudo probarse experimentalmente la falta de una estructura de betaína en (B).

C. Ejemplos de aplicación:

- 5 En los siguientes ejemplos de aplicación los aditivos son usados como sustancia pura (así como fueron sintetizados en los ejemplos de preparación anteriores) o en forma de un paquete de aditivo. Se usaron los siguientes paquetes

M2450: paquete de aditivo de acuerdo con la invención

Adición	Fracción (%)
Producto de acuerdo con Ej. 1 de prep.	48,06
Antihumo	0,92
Antiespumante	1,11
Solvesso 150	25,88
Pilot 900	24,03
Suma	100

M2452: Paquete de aditivo de comparación

10

Adición	Fracción (%)
Producto de acuerdo con Ej. 2 de prep.	48,06
Antihumo	0,92
Antiespumante	1,11
Solvesso 150	49,91
Suma	100

Ejemplo 1 de aplicación: determinación del efecto del aditivo sobre la formación de deposiciones en boquillas de inyección de motores diésel

a) pruebas XUD9

- 15 Combustible usado: RF-06-03 (diésel de referencia, Haltermann Products, Hamburgo)

En la siguiente tabla se compilán los resultados

Ej.	Denominación	Dosificación sustancia activa [mg/kg]	Dosificación de sustancia activa en el combustible [mg/kg]	Restricción de flujo 0,1 mm de elevación de aguja [%]
#1	Valor nulo	-	-	61

(continuación)

Ej.	Denominación	Dosificación sustancia activa [mg/kg]	Dosificación de sustancia activa en el combustible [mg/kg]	Restricción de flujo 0,1 mm de elevación de aguja [%]
#2	Aditivo de acuerdo con el ejemplo 1 de preparación	60	30	4,2

b) prueba DW10

En la figura 1 se presentan los resultados del ensayo. Al respecto, se grafican los valores t0.

- 5 Al respecto, se muestra que para la misma dosificación (100 mg/kg de sustancia activa, es decir, 200 ppm ejemplo 1 de preparación) el aditivo de amida de acuerdo con la invención (rombos) y el aditivo de imida de comparación (triángulos) disminuyen claramente la pérdida potencia observada para el combustible sin aditivo (cuadrados), en lo cual sin embargo el aditivo de acuerdo con la invención estabiliza la pérdida remanente de potencia en el intervalo de aproximadamente 0,5% sobre la totalidad de la duración del ensayo, es decir, preserva 99,5 % de la potencia máxima original del motor. Sin embargo, con el correspondiente aditivo de comparación se preserva sólo aun una potencia de 98,5% de la potencia máxima original del motor.
- 10

Ejemplo 2 de aplicación: determinación de las propiedades a baja temperatura - prueba corta de sedimentación

- 15 Al DK para invierno obtenible comercialmente se añadieron aditivos en el modo indicado en la siguiente tabla, de acuerdo con el ejemplo 1 de preparación (#3) y aditivo de acuerdo con el ejemplo 2 de preparación (#2), así como con los paquetes de aditivo M2450 (#5) o M2452 (#4) y se sometió a una prueba KS. Como comparación (#1) sirvió DK con aditivo mejorador de flujo en frío, sin amida e imida.

Como combustible de prueba se usó combustible diésel de la compañía Bayernoil, (CP - 6,5 °C).

- A todas las muestras de combustible (#1 a #5) se les añadió además aditivo mejorador de flujo en frío para destilado medio (MDFI), común en el mercado y aditivo contra la deposición de cera (WASA).
- 20 De los datos de prueba compilados en la siguiente tabla, se toma que los valores Delta CP y CFPPKS de los DKs con aditivo de acuerdo con la invención mejoran claramente respecto a los DKs que tienen imida. Con adición de amida como aditivo, puede con ello mejorarse claramente el comportamiento en frío de los DKs.

#1		#2		#3		#4		#5	
—		130 ppm		130 ppm		270,5 ppm		270,5 ppm	
—						M 2452		M 2450	
—		Comparación (Ej. 2 prep.)		Invención (Ej. 1 prep.)		Comparación (Ej. 2 prep.)		Invención (Ej. 1 prep.)	
CP	CFPP	CP	CFPP	CP	CFPP	CP	CFPP	CP	CFPP
-6,5	-27		-27		-27		-27		-27
CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS
-3,3	-20	-3,8	-21	-6,2	-28	-1,8	-20	-6,1	-28
Delta CP	---	Delta CP	---	Delta CP	---	Delta CP	---	Delta CP	---
3,2	—	2,7	—	0,3	—	4,7	—	0,4	—

CFPP: CFPP del total de combustible

- 25 CFPPKS: CFPP de la fase inferior

CPKS: CP de la fase inferior

DeltaCP: diferencia frente a CP del combustible que tiene como aditivo solamente mejorador de flujo en frío, sin adición de los ejemplos 1 o 2 de preparación

Ejemplo 3 de aplicación: Determinación de la compatibilidad con el aceite de motor

La determinación ocurrió de acuerdo con los lineamientos del reporte DGMK 531.

- 5 Aceite de motor usado: Wintershall 14W40 Multi Record Top

Combustible diésel usado (DK): RF-06-03 (diésel de referencia, Haltermann Products, Hamburgo)

Se mezcla el aditivo que va a ser probado, con la misma cantidad de aceite mineral (cada caso 10g), se acondiciona por 3 días a 90 °C y al respecto se evalúa visualmente. A continuación se completa a 500 ml la mezcla con combustible diésel, se mezcla y se evalúa con la prueba de filtración SEDAB (definida así mismo en el reporte DGMK 531).

- 10 En la siguiente tabla se compilan los resultados:

Prueba #	Producto ^{a)} (del ejemplo X de preparación)	Visual 72h/90°C	Solubilidad en DK	Filtración
1	2 (comparación)	Sólido (falla)	Turbio, insoluble	Falla
2	1 (invención)	Líquido (pasa)	Soluble	Pasa

^{a)} puesto que ambos productos contenían diferentes tipos de solvente (Solvesso 150 o Pilot 900) en función de la síntesis, estos fueron añadidos antes de la ejecución de la prueba a la misma cantidad del respectivo otro solvente, de modo que se dieron condiciones de prueba idénticas.

Ejemplo 4 de aplicación: determinación del efecto sobre IDID

La determinación ocurrió en una prueba de operación de automóviles de pasajeros. Se usó combustible diésel (DK) EN590 común en el mercado (con aditivos para DK comunes). Al DK EN590 se añadió aditivo que estaba en prueba (aditivo de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo 1 de preparación). Para la comparación sirvió combustible EN590 común en el mercado, al que no se había añadido aditivo de acuerdo con la invención. Una vez terminada la prueba de motor, se revisaron deposiciones en los inyectores. Se observó un sorprendente efecto claramente positivo sobre IDIDs.

Ejecución de la prueba:

- 20 Para la evaluación del aditivo para la eliminación de estas deposiciones internas en el inyector, se usó un automóvil para pasajeros con inyectores de carril común (tipo magneto) en cuyo inyector se habían observado deposiciones.

La ocurrencia de deposiciones marrón internas en los inyectores, fue verificada mediante inspección óptica (visual) de los herrajes de la unidad de manejo, la placa de válvulas delante de los herrajes y la superficie de asiento de las válvulas y era reconocible además por una operación del motor desigual y ruidosa. A partir de los datos extraídos pudo concluirse que la cantidad del volumen de combustible inyectado en el cilindro se desvió claramente del valor normal.

El motor fue operado primero sobre la vía con un tanque lleno de combustible base diésel EN590 con aditivo convencional, sin aditivo de acuerdo con la invención, (50 litros, 750 km operación mixta en autopistas, caminos rurales e interior de la ciudad). No se observó ningún mejoramiento en las deposiciones interiores, cuando se operó el automóvil con un tanque lleno de combustible sin aditivo (véase la siguiente tabla).

- 30 En la siguiente etapa se operó el tanque con el mismo combustible base EN590, al cual sin embargo se añadió el aditivo de acuerdo con la invención en una dosificación de 120 mg/kg de material activo. El automóvil fue conducido nuevamente 750 km en operación mixta. Las deposiciones disminuyeron claramente después de esta operación de prueba con combustible con aditivo, después de 750 km, como ya fue observable mediante una operación del motor más suave, menos ruidosa. También los datos extraídos de la unidad de control del motor mostraron que las cantidades de combustible inyectado descendieron al valor teórico.

Después de dos tanques llenos y operación por 1.500 km con combustible con aditivo de acuerdo con la invención, habían desaparecido completamente las deposiciones marrón del inyector de los herrajes de la unidad de control (*soleoid coil face*), la placa de válvulas delante de los herrajes y la superficie de asiento de las válvulas, como fue verificable visualmente después de la abertura del inyector.

Estos resultados ilustran de manera inequívoca que el aditivo de acuerdo con la invención pudo eliminar completamente las deposiciones internas del inyector (IDIDs), a baja dosificación. A partir de los resultados del ensayo pudo así mismo concluirse que además el aditivo posee la capacidad de impedir la formación de IDIDs, también a tasas más bajas de dosificación. Además, se determinó que el aditivo de acuerdo con la invención está en capacidad de erradicar no sólo IDIDs de tipo cera o jabón, sino también deposiciones poliméricas, sólidas de tipo carbono

5

Tabla

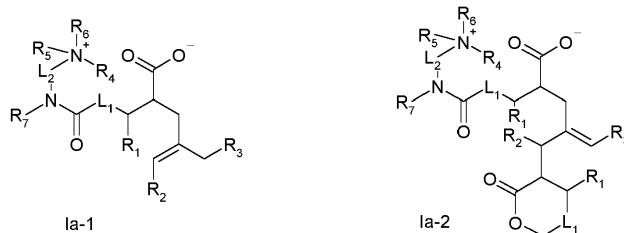
Estado	Total de km de prueba	km de prueba con combustible con aditivo	Operación del motor	Inspección óptica (Solesold Coil Face)	Datos de la unidad ECU	Resultado
Automotor común de operación de campo	0	0	Irregular, ruidosa	Fuertes deposiciones marrón	Volumen de combustible inyectado aparte del valor teórico	Fuertes deposiciones (tipo carbono)
1er tanque lleno + operación con combustible sin aditivo (combustible base EN590)	750	0	Irregular, ruidosa	Fuertes deposiciones marrón	Volumen de combustible inyectado aparte del valor teórico	Ninguna mejora, fuertes deposiciones (tipo carbono)
1er tanque lleno + operación con combustible con aditivo (dosificación 120 mg/kg)	1.500	750	Menos ruidosa	Disminución en las deposiciones	Volumen inyectado de combustible dentro del valor teórico	Disminución en las deposiciones
2º tanque lleno + operación con combustible con aditivo (dosificación 120 mg/kg)	2.250	1.500	Suave, silenciosa	Deposiciones completamente erradicadas	Volumen inyectado de combustible dentro del valor teórico	Desaparición completa de las deposiciones

Se hace expresa referencia a la divulgación de los documentos citados en esta memoria.

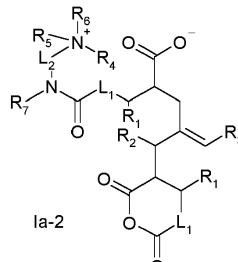
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de nitrógeno cuaternizado, en el que
- 5 a) a un compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico se añade un compuesto que contiene al menos un grupo que tiene oxígeno o nitrógeno reactivos frente al anhídrido, y que adicionalmente contiene al menos un grupo amino cuaternizable, y
b) el producto de la etapa a) cuaternizado;
- en donde al menos la etapa b) es realizada en ausencia de un solvente prótico y sin adición de un donador de H⁺, y en donde el agente de cuaternización es elegido de entre epóxidos.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico es un anhídrido de ácido di-, tri- o tetracarboxílico.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico es el anhídrido de un ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico comprende al menos un sustituyente de hidrocarbilo con un promedio aritmético de peso molecular (Mn) en el intervalo de aproximadamente 200 a 10.000, en particular 350 a 5.000.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto reactivo frente al anhídrido es elegido de entre
- 25 a) mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo, con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable,
b) poliaminas de cadena recta o ramificada, cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas con al menos un grupo amino primario o secundario y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;
c) piperazinas.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto reactivo con el anhídrido es elegido de entre
- 35 a) monoaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo.
b) diaminas alifáticas de cadena recta o ramificada con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de cuaternización es elegido de entre epóxidos de hidrocarbilo.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la cuaternización ocurre sin adición de ácido.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa a) es realizada a una temperatura menor de aproximadamente 80 °C y en particular a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 a 70 °C, sobre todo de 40 a 60 °C.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa a) es realizada en un intervalo de tiempo de 1 a 120 minutos, en particular de 10 a 30 minutos.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) es realizada a una temperatura en el intervalo de 40 a 80 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) es realizada en un intervalo de tiempo de 1 a 10 horas.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) es realizada con un epóxido de hidrocarbilo como agente de cuaternización en ausencia de ácido libre.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de acuerdo con las etapas a) y b) ocurre en ausencia de un solvente, en particular de un solvente orgánico prótico.
15. Producto de reacción obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

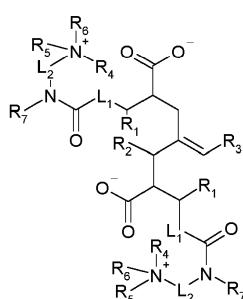
16. Producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende al menos un compuesto de las fórmulas generales:



Ia-1

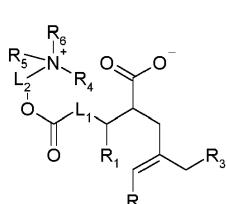


Ia-2

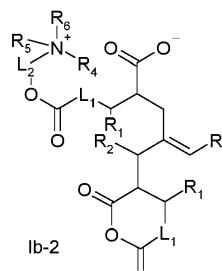


Ia-3

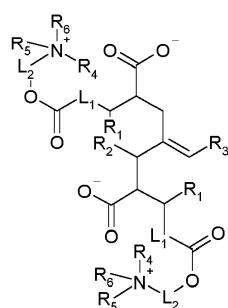
o



Ib-1



Ib-2



Ib-3

- 10 en las que R_1 presenta H o un resto hidrocarbilo de cadena recta o ramificada, que dado el caso puede estar sustituido una o varias veces con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocabiloxi y/o acilo, o exhibe uno o varios grupos éter en la cadena hidrocarbilo, y en particular representa H o hidrocarbilo de cadena corta, en particular alquilo;
- 15 R_2 representa H o alquilo; R_3 representa hidrocarbilo, en particular hidrocarbilo de cadena larga, tal como por ejemplo, representa un resto polialquieno;
- al menos uno de los restos R_4 , R_5 y R_6 es un resto introducido mediante cuaternización, en particular es un resto hidrocarbilo o un resto hidrocarbilo sustituido con hidroxilo, y los otros restos son elegidos de entre restos hidrocarbilo de cadena recta o ramificada, que dado el caso está sustituidos una o varias veces y/o exhiben uno o varios heteroátomos;
- 20 R_7 representa H o un resto hidrocarbilo de cadena recta o ramificada, que dado el caso puede estar sustituido una o varias veces, con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocabiloxi y/o acilo, o exhibe uno o varios grupos éter en la cadena hidrocarbilo, o R_7 junto con uno de los restos R_4 , R_5 y R_6 forma un grupo puente;

L_1 representa un enlace químico o un grupo alquílico de cadena recta o ramificada y
 L_2 representa un grupo alquílico de cadena recta o ramificada, que dado el caso porta uno o varios heteroátomos o sustituyentes.

- 5 17. Producto de reacción de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16, que está esencialmente libre de donador de H^+ , en particular está libre de ácido, y sobre todo no exhibe ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos de cadena corta.
- 18. Uso de un producto de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 17 como aditivo para combustible o aditivo para lubricante.
- 19. Uso de acuerdo con la reivindicación 18, como aditivo de detergencia para combustibles diésel.
- 10 20. Uso de acuerdo con la reivindicación 18, como aditivo contra la deposición de cera (WASA) para combustibles de destilado medio, en particular combustibles diésel.
- 15 21. Uso de acuerdo con la reivindicación 19, como aditivo para la disminución o la supresión de depósitos en sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de carril común, para la disminución del consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección de carril común, y/o para la minimización de la pérdida de potencia (*power/loss*) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección de carril común.
- 22. Uso de acuerdo con la reivindicación 21, como aditivo para el control (disminución o supresión) de depósitos internos en inyector diésel (IDID).
- 23. Concentrado de aditivo que contiene, en combinación con otros aditivos de combustible, en particular aditivos para combustible diésel, al menos un producto de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 y 16.
- 20 24. Composición combustible que contiene en una cantidad mayoritaria de un combustible base corriente, una cantidad eficaz de al menos un producto de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 y 16.
- 25. Composición lubricante que contiene en una cantidad mayoritaria de un lubricante usual, una cantidad eficaz de al menos un producto de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 y 16.

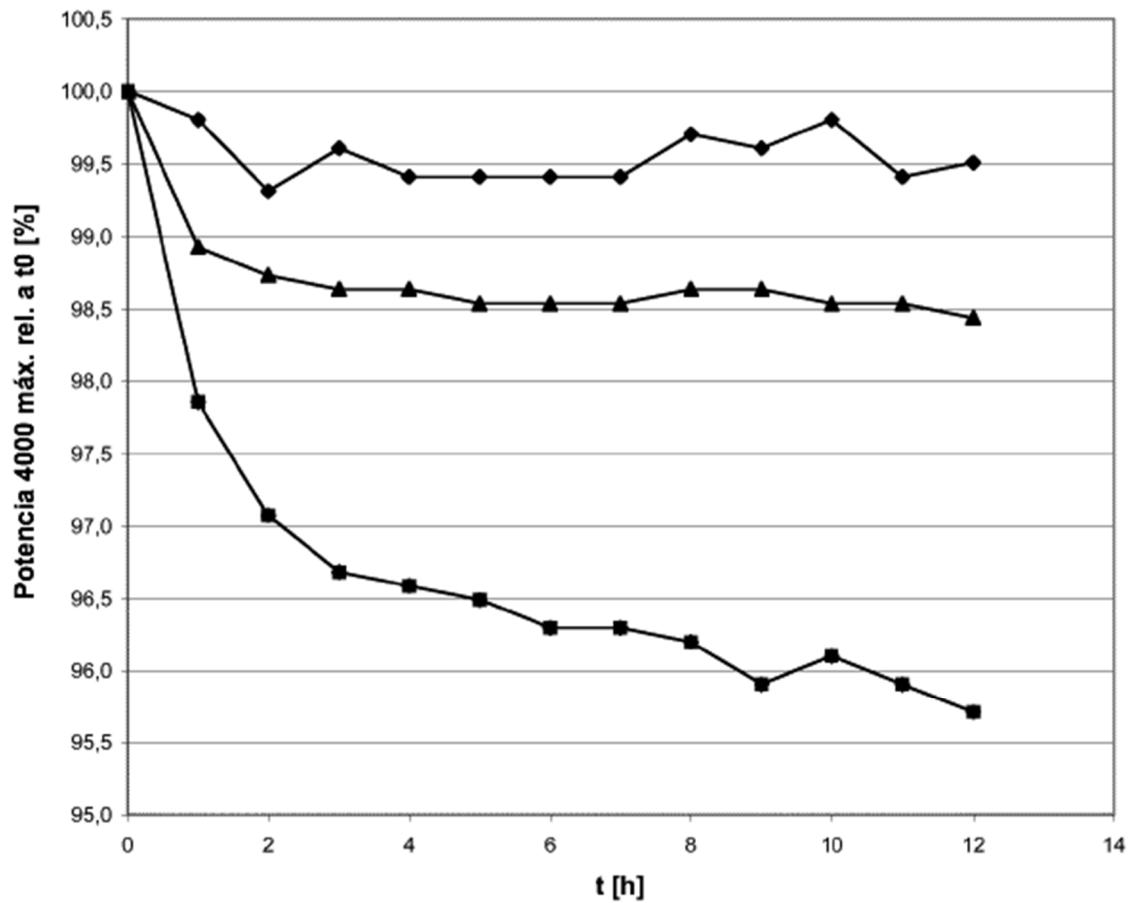


Fig.1