

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 369**

51 Int. Cl.:

C10L 1/222 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

C10L 1/188 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2014** **E 22215806 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024** **EP 4190882**

54 Título: **Compuestos de nitrógeno cuaternizado sustituidos con ácido policarboxílico-hidrocarbilo y óxido de alquileo como aditivos en combustibles**

30 Prioridad:

07.06.2013 EP 13171057

16.01.2014 EP 14151379

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

02.04.2025

73 Titular/es:

BASF SE (100.00%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HANSCH, MARKUS;
BÖHNKE, HARALD;
GRABARSE, WOLFGANG;
VÖLKEL, LUDWIG y
PERETOLCHIN, MAXIM

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 010 369 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 sustituidos con ácido policarboxílico-hidrocarbilo y óxido de alquileno como aditivos en combustibles

La presente invención se refiere a composiciones de combustible que contienen compuestos de nitrógeno cuaternizado de manera específica. Estos aditivos actúan, en particular, como aditivos detergentes; para reducir o evitar los depósitos en los sistemas de inyección de los motores diésel de inyección directa, en particular en los sistemas de inyección common-rail, para reducir el consumo de combustible de los motores diésel de inyección directa, en particular los motores diésel con sistemas de inyección common-rail, y para minimizar la pérdida de potencia en los motores diésel de inyección directa, en particular los motores diésel con sistemas de inyección common-rail; y como aditivos para la gasolina, en particular para el funcionamiento de los motores DISI.

Estado de la técnica:

En los motores diésel de inyección directa, el combustible se inyecta a través de una boquilla de inyección de múltiples orificios que se extiende directamente en la cámara de combustión del motor y se distribuye finamente (atomiza) en lugar de introducirse en una precámara o cámara de remolino como en el motor diésel clásico (de cámara). La ventaja de los motores diésel de inyección directa reside en su alto rendimiento para motores diésel y, sin embargo, su bajo consumo de combustible. Estos motores también alcanzan un par muy elevado incluso a bajas velocidades.

Actualmente se utilizan tres procedimientos principales para inyectar combustible directamente en la cámara de combustión del motor diésel: la bomba de inyección de distribuidor convencional, el sistema de bomba-boquilla (sistema de inyector unitario o sistema de bomba unitaria) y el sistema common rail.

En el sistema common rail, el combustible diésel se introduce en un conducto de alta presión, el common rail, mediante una bomba con presiones de hasta 2000 bar. Partiendo del conducto común, los ramales se dirigen a los distintos inyectores, que inyectan el combustible directamente en la cámara de combustión. Siempre se aplica toda la presión al raíl común, lo que permite la inyección múltiple o una forma especial de inyección.

Con los otros sistemas de inyección, sin embargo, sólo es posible una pequeña variación en la inyección. La inyección Common Rail se divide esencialmente en tres grupos: (1.) Preinyección, que esencialmente consigue una combustión más suave, de modo que se reducen los ruidos de combustión ásperos ("clavado") y el motor parece funcionar con suavidad; (2.) inyección principal, responsable en particular de una buena curva de par; y (3.) post-inyección, lo que garantiza un valor bajo de NO_x en particular. Durante esta post-inyección, el combustible generalmente no se quema, sino que se vaporiza por el calor residual en el cilindro. La mezcla resultante de gases de escape y combustible se transporta al sistema de escape, donde el combustible actúa como agente reductor de los óxidos de nitrógeno NO_x en presencia de catalizadores adecuados.

La inyección variable y específica para cada cilindro del sistema de inyección common rail puede tener un efecto positivo sobre las emisiones contaminantes del motor, por ejemplo, la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y, en particular, partículas (hollín). Esto significa, por ejemplo, que los motores equipados con sistemas de inyección common rail pueden cumplir teóricamente la norma Euro 4 sin un filtro de partículas adicional.

En los modernos motores diésel common-rail, en determinadas condiciones, por ejemplo cuando se utilizan combustibles que contienen biodiésel o combustibles con impurezas metálicas tales como compuestos de cinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos metálicos, se pueden formar depósitos en las aberturas de los inyectores que tienen un efecto negativo sobre el comportamiento de inyección del combustible y, por tanto, perjudican el rendimiento del motor, es decir, en particular reducen la potencia, pero en algunos casos también perjudican la combustión. La formación de depósitos se ve agravada por las mejoras estructurales de los inyectores, en particular por la modificación de la geometría de las boquillas (aberturas cónicas más estrechas con una salida redondeada). Para que el motor y los inyectores funcionen de forma óptima a largo plazo, deben evitarse o reducirse estos depósitos en las aberturas de los inyectores con aditivos de combustible adecuados.

Los depósitos causan importantes problemas de rendimiento en los sistemas de inyección de los motores diésel modernos. Está ampliamente reconocido que estos depósitos en los conductos de pulverización pueden provocar una reducción del caudal de combustible y, por tanto, una pérdida de potencia. Por otra parte, los depósitos en la punta del inyector dificultan la formación óptima de la pulverización de combustible y, por tanto, provocan una combustión más deficiente y, en consecuencia, un aumento de las emisiones y del consumo de combustible. En contraste con estos fenómenos convencionales de depósitos "externos", los depósitos "internos" (resumidos como depósitos internos de inyectores diesel (IDID)) en ciertas partes de los inyectores, como la aguja de la boquilla, el pistón de control, el pistón de la válvula, el asiento de la válvula, la unidad de control y las guías de estos componentes, están causando cada vez más problemas de rendimiento. Los aditivos convencionales no son suficientemente eficaces contra estos IDID.

Las sales de amonio cuaternizado se describen en el documento US 4.248.719, que se producen haciendo reaccionar una alqueniilsuccinimida con un éster de ácido monocarboxílico y se utilizan como dispersantes en aceites lubricantes para evitar la formación de lodos. En particular, se describe la reacción del anhídrido poliisobutil succínico (PIBSA) con N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) y la cuaternización con salicilato de metilo. Sin embargo, no propone una aplicación en los combustibles, especialmente el gasóleo. No se describe el uso de PIBSA con grados bajos de bismaleación < 20 %.

En el documento US 4.171.959 se describen sales de amonio cuaternizado de succinimidas sustituidas por hidrocarbilo, que son adecuadas como aditivos detergentes para composiciones de gasolina. Para la cuaternización se prefieren los halogenuros de alquilo. También se mencionan carboxilatos y sulfonatos de hidrocarbilo C₂-C₈ orgánicos. Por consiguiente, las sales de amonio cuaternizado proporcionadas según las enseñanzas de la misma tienen como contraíón un haluro o un grupo carboxilato de hidrocarbilo C₂-C₈ o un grupo sulfonato de hidrocarbilo C₂-C₈. Tampoco se describe el uso de PIBSA con niveles bajos de bismaleinización <20%.

Los mejoradores de la fluidez en frío se conocen por el documento EP-A-2 033 945, que se obtienen por cuaternización de monoaminas terciarias especiales, que llevan al menos un radical alquilo C₈-C₄₀, con un éster de alquilo C₁-C₄ de ácidos carboxílicos específicos. Ejemplos de estos ésteres de ácidos carboxílicos son el oxalato de dimetilo, el maleato de dimetilo, el ftalato de dimetilo y el fumarato de dimetilo. Las aplicaciones distintas de la mejora del valor CFPP de los destilados medios no están documentadas en EP-A-2 033.945.

El documento WO 2006/135881 describe sales de amonio cuaternizadas preparadas por condensación de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene átomos de oxígeno o nitrógeno con un grupo amino terciario, y posterior cuaternización por medio de epóxido de hidrocarbilo en combinación con cantidades estequiométricas de un ácido, tal como ácido acético en particular. Otros agentes cuaternizantes reivindicados en el documento WO 2006/135881 son los dialquilsulfatos, los haluros de bencilo y los carbonatos sustituidos por hidrocarburos, habiéndose investigado experimentalmente el sulfato de dimetilo, el cloruro de bencilo y el carbonato de dimetilo.

Sin embargo, los agentes cuaternizantes preferentemente utilizados en WO 2006/135881 presentan serias desventajas, tales como: Toxicidad o carcinogenicidad (por ejemplo, con dimetilsulfato y halogenuros de bencilo), no combustión sin residuos (por ejemplo, con dimetilsulfato y halogenuros de alquilo), así como reactividad insuficiente, que conduce a una cuaternización incompleta o a condiciones de reacción no rentables (tiempos de reacción largos, temperaturas de reacción elevadas, exceso de agente cuaternizante; por ejemplo, con dimetilcarbonato).

El documento EP-A-2 033 945 describe la producción de sales de amonio cuaternario sin halógeno y sin azufre de ácidos carboxílicos orgánicos (tales como ácido oxálico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido malónico y ácido maleico y sus ésteres alquílicos) y su uso para mejorar el valor CFPP de los combustibles diésel.

Las sales de amonio cuaternario de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos se proponen en el documento EP-A-1 254 889 como agentes limpiadores para componentes electrónicos.

Además, la solicitud de patente japonesa, solicitud número 61-012197, describe el uso de sales de amonio cuaternario de ácidos carboxílicos orgánicos como agente tensioactivo o materia prima para fármacos o cosméticos.

El documento WO2012/004300 describe la producción de compuestos de nitrógeno cuaternizado, en los que una

a. un compuesto que contenga al menos un grupo oxigenado o nitrogenado reactivo con el anhídrido y que contenga además al menos un grupo amino cuaternizable se añade a un compuesto anhídrido de ácido policarboxílico, abriendo el anillo anhídrido, y

b. El producto de adición de la etapa a) se cuaterniza, en particular con un epóxido sin adición de un donante de H⁺;

y compuestos de nitrógeno cuaternizado producidos de forma correspondiente con una estructura intramolecular típica de betaína, combustibles y lubricantes y paquetes de aditivos que comprenden dichos compuestos, así como diversas aplicaciones de estos compuestos.

Por lo tanto, la tarea consistía en proporcionar más aditivos de combustible que impidan los depósitos en la punta del inyector y los depósitos internos del inyector durante el funcionamiento de motores diésel common-rail.

Breve descripción de la invención:

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que el objeto anterior se resuelve proporcionando compuestos de nitrógeno cuaternizados, tales como compuestos de hidrocarbilamina o composiciones de fuerza aditivadas con los mismos.

Sorprendentemente, los aditivos según la invención son sorprendentemente eficaces en motores diésel common-rail, como ilustran en particular los ejemplos de aplicación adjuntos, y se caracterizan por su particular idoneidad como

aditivo para reducir la pérdida de potencia debida a depósitos externos y los problemas de arranque en frío debidos a depósitos internos.

Descripción de la figura:

5 La figura 1 muestra la secuencia de un ciclo de prueba de una hora del motor de acuerdo con la norma CEC F-098-08.

Las figuras 2A a D muestran imágenes fotográficas de inyectores de un motor de gasolina DISI, accionados con combustible sin aditivar (A) o aditivado con diversos aditivos según la invención (B, C, D).

Descripción detallada de la invención:

A1) Realizaciones especiales

10 La presente invención se refiere en particular a las siguientes realizaciones específicas:

1. Composición de combustible que comprende, en una cantidad principal de un combustible convencional, una proporción, en particular una cantidad efectiva, de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, en el que el producto de reacción puede obtenerse mediante

15 Reacción de un compuesto de nitrógeno cuaternizable, como una alquilamina cuaternizable, que contenga al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario, con un agente cuaternizante que convierta el al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario, en un grupo amonio cuaternario,

en el que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo.

20 En particular, la composición de combustible se selecciona entre destilados medios, en particular diésel y especialmente composiciones de combustible biodiésel.

En particular, dichas composiciones de combustible de destilado medio comprenden una mezcla de combustible de destilado medio y aceite biocombustible.

25 Además, dichas composiciones de combustible de destilado medio comprenden, en particular, aceite de biocombustible, en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, en base a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal, y de aceite de biocombustible.%, en base a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y de aceite biocombustible; en particular, en base a ésteres alquílicos de ácidos grasos; especialmente ésteres alquílicos inferiores, en particular de ésteres de alquilo C₁ a C₄, que se obtienen por transesterificación de los glicéridos presentes en los aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular los triglicéridos, por medio de alcoholes inferiores.

30 En dichas composiciones de combustible de destilado medio, en particular, el éster alquílico de ácido graso se selecciona entre el éster metílico de girasol, el éster metílico de aceite de palma ("PME"), el éster metílico de aceite de soja ("SME") y, en particular, el éster metílico de aceite de colza ("RME").

35 2. La composición de combustible o lubricante según la realización 1, en la que el compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona de entre a) al menos una alquilamina que comprende al menos un compuesto de la siguiente fórmula general 3,



40 en el que

al menos uno de los radicales R_a, R_b y R_c, tales como uno o dos, representa un radical hidrocarbilo C₈-C₄₀ (en particular alquilo C₈-C₄₀, de cadena lineal o ramificada) y los otros radicales representan hidrocarbilo C₁-C₆ idénticos o diferentes, de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados (en particular alquilo C₁-C₆);

45 b) al menos una amina sustituida con polialqueno que contenga al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;

c) al menos una amina sustituida con poliéter que contenga al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario; y

d) al menos un producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contenga un átomo de nitrógeno o de oxígeno y que contenga además al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario; y

e) mezclas de los mismos;

5 o

2a. La composición de combustible según la realización 1, en la que el compuesto de nitrógeno cuaternizable es, por ejemplo, una alquilamina que comprende al menos un compuesto de la fórmula general 3 siguiente,



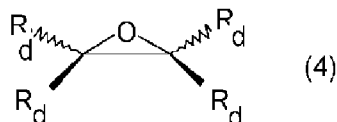
10 en la que todos los radicales R_a , R_b y R_c representan hidrocarbilo C_8-C_{40} de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, en particular radicales alquilo C_8-C_{40} de cadena lineal o ramificada; o en el que el compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona de al menos una alquilamina de la fórmula general 3 anterior, en la que los radicales R_a , R_b y R_c tienen radicales alquilo de cadena corta idénticos o diferentes, en particular grupos alquilo de
15 de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 7 átomos de carbono o en particular de 1 a 4 átomos de carbono;

Además, la amina terciaria cuaternizable puede seleccionarse en particular del grupo formado por monoaminas primarias, secundarias y, en particular, terciarias sustituidas por hidroxialquilo y
20 diaminas primarias, secundarias y, en particular, terciarias sustituidas por hidroxialquilo.

Además, la amina terciaria cuaternizable puede ser una monoamina sustituida con hidroxialquilo seleccionada del grupo que consiste en N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas.

Además, la amina terciaria cuaternizable puede seleccionarse del grupo formado por etanolamina, 3-hidroxi-1-propilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-(2-hidroxietil)etilendiamina, trietanolamina, 1-(3-hidroxipropil)imidazol, tris(hidroximetil)amina, 3-dimetilamino-1-propanol, 3-
25 dietilamino-1-propanol, 2-dimetilamino-1-etanol y 4-dietilamino-1-butanol.

3. Una composición de combustible según cualquiera de las realizaciones 1 y 2, en la que el agente cuaternizante comprende un epóxido de fórmula general 4



30 donde los radicales R_d contenidos en el mismo son idénticos o diferentes y representan H o un radical hidrocarbilo, donde el radical hidrocarbilo representa un radical alifático o aromático que tiene al menos de 1 a 10 átomos de carbono, y opcionalmente contiene además heteroátomos, tales como en particular O, N, NH o S en su cadena.

35 4. La composición de combustible según una cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en la que el ácido libre del agente cuaternizante es un ácido dicarboxílico C_3-C_{28} sustituido con hidrocarbilo.

5. La composición de combustible o lubricante según una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en la que el sustituyente hidrocarbilo del ácido carboxílico tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000 o es un radical polialquileno que tiene un grado de polimerización de 2 a 100, o de 3 a 50 o de 4 a 25.

40 6. Una composición de combustible según cualquiera de las realizaciones precedentes, en la que la amina terciaria cuaternizable es un compuesto de la fórmula general 3 anterior, en el que al menos dos de R_a , R_b y R_c son idénticos o diferentes y representan un radical alquilo $C_{10}-C_{20}$ de cadena lineal o ramificada, y el radical restante representa alquilo C_1-C_4 .

45 7. Una composición de combustible o lubricante según cualquiera de las realizaciones precedentes, en la que el agente cuaternizante se selecciona entre epóxidos hidrocarbólicos de la fórmula general 4 anterior en combinación con un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo, en particular en la que el ácido carboxílico se selecciona entre los ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico y pimélico.

8. Composición de combustible según una de las realizaciones precedentes, seleccionada entre combustibles diésel, combustibles biodiésel, combustibles de gasolina y combustibles de gasolina que contengan alcanol, como los combustibles que contengan bioetanol, en particular combustibles diésel.

Además, las siguientes realizaciones 9 a 15 se describen en el presente documento, pero no son objeto de la invención:

9. Un compuesto de nitrógeno cuaternizado como se define en cualquiera de las realizaciones 1 a 7.

10. Procedimiento para la preparación de un compuesto de nitrógeno cuaternizado según la realización 9,

que comprende hacer reaccionar una alquilamina cuaternizable que contiene al menos un grupo amino terciario cuaternizable con un agente cuaternizante que convierte el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario,

en el que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo.

11. Uso de un compuesto de nitrógeno cuaternizado según la realización 9 o preparado según la realización 10 como aditivo de combustible o lubricante.

12. Uso según la realización 11 como aditivo para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular motores diésel con sistemas de inyección common-rail, y/o para minimizar la pérdida de potencia en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección common-rail (como se determina, por ejemplo, en una prueba DW10 basada en CEC F-098-08, como se describe con más detalle a continuación en la parte experimental).

13. Uso según la realización 11 como aditivo de combustible de gasolina para reducir los depósitos en el sistema de admisión de un motor de gasolina, como en particular los motores DISI y PFI (inyector de combustible de puerto).

14. Uso según la realización 10 como aditivo de combustible diésel para reducir y/o prevenir depósitos en los sistemas de inyección, tales como los determinados en una prueba XUD 9, según CEC-F-23-1-01), tales como en particular los Depósitos Internos de Inyectores Diésel (IDID) y/o la adherencia de válvulas en motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección common rail (tales como los determinados según un procedimiento de prueba IDID, como se describe con más detalle a continuación en la parte experimental).

15. Concentrado de aditivos que contiene, en combinación con otros aditivos para combustibles diesel o gasolina o aditivos para lubricantes, al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado según se define en la realización 9 o producido según la realización 10.

Otras realizaciones descritas en el presente documento, pero que no son objeto de la invención, se refieren a:

La utilización de un producto de reacción que comprenda un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial del mismo que contenga un compuesto de nitrógeno cuaternizado obtenido a partir del producto de reacción mediante purificación, en la que el producto de reacción se pueda obtener mediante

Reacción de un compuesto de nitrógeno cuaternizable que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario, con un agente cuaternizante que convierte el al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario, en un grupo amonio cuaternario,

en el que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo;

como aditivo para combustibles, lubricantes o parafinas.

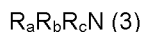
En particular, uno de dichos usos se describe como un aditivo para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, especialmente motores diésel con sistemas de inyección common-rail, y/o para minimizar la pérdida de potencia en motores diésel de inyección directa, especialmente motores diésel con sistemas de inyección common-rail.

En particular, se describe un uso de este tipo como aditivo de combustible de gasolina para reducir los depósitos en el sistema de admisión de un motor de gasolina, como en particular los motores DISI y PFI (inyector de combustible de puerto); o bien

un uso como aditivo de combustible diésel para reducir y/o prevenir los depósitos en los sistemas de inyección, como en particular los Depósitos Internos de Inyector Diésel (IDID) y/o el atasco de válvulas en motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección common rail.

En particular, se describe un uso de este tipo, en el que el compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona entre:

a) al menos una alquilamina de la siguiente fórmula general 3



5 donde

al menos uno de los radicales R_a , R_b y R_c representa un radical hidrocarbilo C_8-C_{40} de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado (en particular alquilo C_8-C_{40} de cadena lineal o ramificada) y los radicales restantes representan radicales hidrocarbilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados (en particular alquilo C_1-C_6); o

10 en la que todos los radicales R_a , R_b y R_c representan radicales hidrocarbilo C_8-C_{40} de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, en particular radicales alquilo C_8-C_{40} de cadena lineal o ramificada;

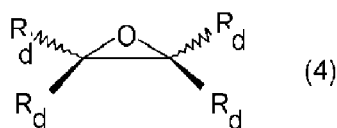
b) al menos una amina sustituida con polialqueno que contenga al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;

15 c) al menos una amina sustituida con poliéter que contenga al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario; y

d) al menos un producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contenga un átomo de nitrógeno o de oxígeno y que contenga además al menos un grupo amino cuaternizable; y

20 e) mezclas de los mismos.

En particular, se describe un uso de este tipo en el que el agente cuaternizante comprende un epóxido de fórmula general 4



en la que

25 los radicales R_d contenidos en el mismo son idénticos o diferentes y representan H o un radical hidrocarbilo, en el que el radical hidrocarbilo representa un radical alifático o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

En particular, se describe un uso de este tipo, en el que el ácido libre del agente cuaternizante es un ácido dicarboxílico C_3-C_{28} sustituido con hidrocarbilo, en el que en particular el sustituyente hidrocarbilo del ácido carboxílico tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000 o es un radical polialquileno con un grado de polimerización de 2 a 100, o de 3 a 50 o de 4 a 25.

30 En particular, se describe un uso de este tipo en el que la amina terciaria cuaternizable es un compuesto de fórmula 3 en el que al menos dos de R_a , R_b y R_c son idénticos o diferentes y representan un radical alquilo $C_{10}-C_{20}$ de cadena lineal o ramificada, y el radical restante representa alquilo C_1-C_4 .

35 En particular, se describe un uso de este tipo en el que el agente cuaternizante se selecciona entre óxidos de alqueno inferior en combinación con un ácido dicarboxílico sustituido con polialqueno.

En particular, se describe un uso de este tipo, en el que el combustible se selecciona entre combustibles diésel, combustibles biodiésel, combustibles de gasolina y combustibles de gasolina que contienen alcohol.

40 Los procedimientos de ensayo adecuados para comprobar las aplicaciones antes mencionadas son conocidos por los expertos en la materia o se describen en la siguiente parte experimental, a la que por la presente se hace referencia general expresa.

A2) Definiciones generales

Si no se indica lo contrario, se aplicarán los siguientes significados generales: Los grupos nitrogenados o grupos amino "cuaternizables" incluyen en particular los grupos amino primarios, secundarios y, sobre todo, terciarios.

"Hidrocarbilo" debe interpretarse en sentido amplio e incluye tanto radicales hidrocarbonados de cadena larga como de cadena corta, rectos o ramificados, con 1 a 50 átomos de carbono, que también pueden contener heteroátomos, tales como O, N, NH, S, en su cadena. Un grupo especial de radicales hidrocarbilo comprende tanto radicales alquilo de cadena larga como de cadena corta, rectos o ramificados, con 1 a 1000, 3 a 500 y 4 a 400 átomos de carbono.

- 5 Los radicales hidrocarbilo "de cadena larga" o "de alto peso molecular" representan radicales hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada y tienen de 7 a 50 o de 8 a 50 o de 8 a 40 o de 10 a 20 átomos de carbono, que también pueden contener heteroátomos, tales como O, N, NH, S, en su cadena. Además, los radicales pueden ser mono o poliinsaturados y tener uno o más enlaces no acumulativos, como de 1 a 5, como 1, 2 o 3 dobles enlaces C-C o triples enlaces C-C, en particular 1, 2 o 3 dobles enlaces. Pueden ser de origen natural o sintético.
- 10 También pueden tener un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000, tal como de 113 a 10.000, o de 200 a 10.000 o de 350 a 5.000, tal como de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500, o de 800 a 1.500. Se componen entonces esencialmente de bloques de construcción de monómeros C_{2-6} , en particular C_{2-4} , tales como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de los mismos, pudiendo estar los diversos monómeros distribuidos aleatoriamente o polimerizados en bloques. Dichos residuos de hidrocarbilo de cadena larga también se conocen
- 15 como residuos de polialquileno o residuos de poli-alquileno C_{2-6} o poli-alquileno C_{2-4} . Los radicales hidrocarbilo de cadena larga adecuados y su preparación también se describen, por ejemplo, en el documento WO2006/135881 y la bibliografía allí citada.

Ejemplos de residuos de polialquileno particularmente útiles son los residuos de poliisobutenilo, derivados de los llamados poliisobutenos "altamente reactivos", que se caracterizan por un alto contenido de dobles enlaces dispuestos terminalmente. Los dobles enlaces terminales son dobles enlaces alfa-olefínicos del tipo

20



- que juntos también se conocen como dobles enlaces vinilidénicos. Los poliisobutenos altamente reactivos adecuados son, por ejemplo, los poliisobutenos que tienen una proporción de dobles enlaces vinilidénicos superior al 70 mol%, en particular superior al 80 mol% o superior al 85 mol%. Los poliisobutenos con esqueletos poliméricos
- 25 uniformes resultan especialmente favorecidos. Las estructuras poliméricas uniformes tienen en particular poliisobutenos que están compuestos de al menos 85 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso y particularmente preferentemente al menos 95 % en peso de unidades de isobuteno. Preferentemente, estos poliisobutenos altamente reactivos tienen un peso molecular medio en número dentro del intervalo mencionado. Además, los poliisobutenos altamente reactivos pueden tener una polidispersidad en el intervalo de 1,05 a 7, en
- 30 particular de aproximadamente 1,1 a 2,5, como menos de 1,9 o menos de 1,5. La polidispersidad se define como el cociente del peso molecular medio en peso M_w dividido por el peso molecular medio en número M_n .

- Poliisobutenos altamente reactivos especialmente adecuados son, por ejemplo, las marcas Glissopal de BASF SE, en particular Glissopal 1000 ($M_n = 1000$), Glissopal V 33 ($M_n = 550$) y Glissopal 2300 ($M_n = 2300$) y sus mezclas. Otros pesos moleculares medios numéricos pueden ajustarse de una manera conocida en principio mezclando
- 35 poliisobutenos de diferentes pesos moleculares medios numéricos o mediante enriquecimiento extractivo de poliisobutenos de determinados rangos de peso molecular.

Un grupo especial de radicales hidrocarbilo de cadena larga comprende radicales alquilo de cadena lineal o ramificada (radicales alquilo de "cadena larga") con 8 a 50, tales como 8 a 40 u 8 a 30 o 10 a 20 átomos de carbono.

- Otro grupo de radicales hidrocarbilo especiales de cadena larga comprende radicales polialquileno que están compuestos esencialmente de bloques de construcción de monómero C_{2-6} , en particular C_{2-4} , tales como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de los mismos, y tienen un grado de polimerización de 2 a 100, o de 3 a 50 o de 4 a 25,

- "Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de bajo peso molecular" significa en particular alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más, tales como 2, 3 o 4 grupos heteroátomo, tales como -O- o -NH-, u opcionalmente mono- o polisustituido, tales como 2, 3 o 4 veces.
- 45

"Hidrocarbilenilo" se refiere a grupos puente de cadena lineal o mono o multiramificados con 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente interrumpidos por uno o más, por ejemplo 2, 3 o 4 grupos heteroátomo, tales como -O- o -NH-, u opcionalmente mono o multisustituidos, por ejemplo 2, 3 o 4 veces.

- "Alquilo" o "alquilo inferior" designa en particular radicales hidrocarbonados saturados, de cadena lineal o ramificada, con 1 a 4, 1 a 5, 1 a 6 o 1 a 7 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1- dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-di-metilpropilo, 1-metilpropilo, n-hexilo, 1,1-metilpropilo, 1,2-metilpropilo, 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-etilbutilo, 2-
- 50

etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo; y n-heptilo, así como sus análogos mono- o poli-ramificados.

"Alquilo de cadena larga" significa, por ejemplo, radicales hidrocarbonados saturados, de cadena lineal o ramificada con 8 a 50, por ej. 8 a 40 u 8 a 30 o 10 a 20 átomos de carbono, tales como octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, escualilo, isómeros constitucionales, en particular isómeros mono o polirramificados y homólogos superiores de los mismos.

"Hidroalquilo" se refiere en particular a los análogos monohidroxilados o polihidroxilados de los radicales alquilo anteriores, tales como los análogos monohidroxilados de los radicales alquilo de cadena lineal o ramificada anteriores, tales como los grupos hidroalquilo lineales, tales como por ejemplo, los que tienen un grupo hidroxilo primario (terminal), como hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, o los que tienen grupos hidroxilo no terminales, como 1-hidroxietilo, 1 o 2-hidroxipropilo, 1 o 2-hidroxibutilo o 1, 2 o 3-hidroxibutilo.

"Alqueno" se refiere a radicales hidrocarbonados mono o poliinsaturados, en particular monoinsaturados, de cadena lineal o ramificada con 2 a 4, 2 a 6 o 2 a 7 átomos de carbono y un doble enlace en cualquier posición, por ejemplo. C₂-C₆-alqueno 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-metil-2-propenilo, 1,2-metil-1-propenilo, 1,2-metil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-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-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo.

"Hidroalqueno" designa en particular los análogos mono o polihidroxilados, en particular monohidroxilados, de los radicales alqueno anteriores

"Aminoalquilo" y "aminoalqueno" representan en particular los análogos mono o poliaminados de los radicales alquilo o alqueno anteriores, o análogos de los hidroalquilos anteriores, en los que el grupo OH se sustituye por un grupo amino.

"Alquileo" se refiere a grupos puente hidrocarbonados de cadena lineal o mono o multiramificados con 1 a 10 átomos de carbono, tales como grupos alquileo C₁-C₇ seleccionados de -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o grupos alquileo C₁-C₄ seleccionados entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- o para grupos alquileo C₂-C₆, tales como.

-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)-, grupos alquileo C₂-C₄, tales como los seleccionados 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-.

"Los radicales oxialquileo corresponden a la definición de los anteriores radicales alquileo de cadena lineal o de una o varias ramificaciones con 2 a 10 átomos de carbono, en los que la cadena de carbono está interrumpida por un heteroátomo de oxígeno una o varias veces, en particular una vez. Ejemplos no limitativos -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, o -CH₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-O-(CH₂)₃.

"Aminoalquileo" corresponde a la definición de los anteriores radicales alquileo de cadena lineal o de una o varias ramificaciones con 2 a 10 átomos de carbono, en los que la cadena de carbono está interrumpida por un grupo nitrógeno (en particular - grupo NH) una o varias veces, en particular una vez. Ejemplos no limitativos -CH₂-NH-CH₂-, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-, o -CH₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-, -CH₂-N H-(CH₂)₃.

"Alquilenilo" se refiere a los análogos mono o poliinsaturados, en particular monoinsaturados, de los grupos alquileo anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, en particular para alquilenilos C₂-C₇ o alquilenilos C₂-C₄, tales como -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-C(CH₃)=CH-,

"Cicloalquilo" se refiere a radicales carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo. cicloalquilo C₃-C₁₂, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclododecilo,

cicoundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentilo-metilo, ciclopentilo-etilo, ciclohexil-metilo o cicloalquilo C₃-C₇, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropilo-metilo, ciclopropilo-etilo, ciclobutilo-metilo, ciclopentilo-etilo, ciclohexilo-metilo, por lo que la unión con el resto de la molécula puede tener lugar a través de cualquier átomo de C adecuado.

"Cicloalquenilo" o "cicloalquilo mono- o poliinsaturado" significa en particular grupos hidrocarbonados monocíclicos, mono- o poliinsaturados con 5 a 8, preferentemente hasta 6 miembros de anillo de carbono, como por ejemplo los radicales monoinsaturados ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo y ciclohexen-3-ilo. por ejemplo, los radicales monoinsaturados ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-ilo y ciclohexen-4-ilo;

"Ariilo" se refiere a radicales aromáticos opcionalmente sustituidos mono- o polinucleares, preferentemente mono- o binucleares, con 6 a 20, por ejemplo 6 a 10 átomos de carbono en anillo, tales como fenilo, bifenilo, naftilo tal como 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo, indenilo y fenantrenilo. Estos radicales ariilo pueden tener 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 sustituyentes idénticos o diferentes.

"Alquilariilo" se refiere a los análogos de los radicales ariilo anteriores que están sustituidos con alquilo una o varias veces en cualquier posición de anillo, en particular una o dos veces, donde ariilo también tiene los significados dados anteriormente, como, por ejemplo por ejemplo, alquil C₁-C₄-fenilo, donde los radicales alquilo C₁-C₄ pueden estar en cualquier posición del anillo.

"Sustituyentes" para radicales especificados en el presente documento son, en particular, si no se especifica lo contrario, seleccionados de grupos ceto, -COOH, -COO-alquilo, -OH, -SH, -CN, amino, -NO₂, alquilo, o grupos alquenilo.

"Mn" significa peso molecular medio en número y se determina de la manera convencional; en particular, tales datos se refieren a valores de Mn determinados por procedimientos relativos, tales como cromatografía de permeación en gel utilizando THF como eluyente y patrones de poliestireno, o procedimientos absolutos, tales como osmometría en fase vapor utilizando tolueno como disolvente.

"Mw" significa peso molecular medio ponderal y se determina de la manera convencional; en particular, tales datos se refieren a valores de Mw determinados por procedimientos relativos, tales como cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno, o procedimientos absolutos, tales como dispersión de luz.

El "grado de polimerización" suele referirse al grado medio numérico de polimerización (procedimiento de determinación cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno; o acoplamiento GC-MS).

A3) Compuestos nitrogenados cuaternizables

Los compuestos nitrogenados cuaternizables son, en particular:

A3.1) Aminas terciarias

Las aminas terciarias son, en particular, compuestos de la fórmula anterior (3) y son compuestos conocidos per se, como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-2 033 945.

El reactivo de amina terciaria (3) tiene preferentemente un segmento de la fórmula NR_aR_b donde uno de los radicales tiene un grupo alquilo de 8 a 40 átomos de carbono y el otro tiene un grupo alquilo de hasta 40, particularmente preferentemente de 8 a 40 átomos de carbono. El radical R_c es en particular un radical alquilo C₁-C₆ de cadena corta, como un grupo metilo, etilo o propilo. R_a y R_b pueden ser rectos o ramificados, y/o pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, R_a y R_b pueden ser un grupo alquilo C₁₂-C₂₄ de cadena lineal. Alternativamente, sólo uno de los dos residuos puede ser de cadena larga (por ejemplo, con 8 a 40 átomos de carbono) y el otro puede ser un grupo metilo, etilo o propilo.

El segmento NR_aR_b se deriva convenientemente de una amina secundaria, tal como dioctadecilamina, dicocosamina, amina de sebo di-hidrogenada y metil behenilamina. También son adecuadas las mezclas de aminas, como las disponibles a partir de materiales naturales. Por ejemplo, una amina de sebo hidrogenada secundaria, en la que los grupos alquilo se derivan de grasa de sebo hidrogenada y tienen aproximadamente un 4% en peso de grupos alquilo C₁₄, un 31% en peso de grupos alquilo C₁₆ y un 59% en peso de grupos alquilo C₁₈. Las aminas terciarias correspondientes de fórmula (3) son comercializadas, por ejemplo, por la empresa Akzo Nobel con el nombre de Armeen® M2HT o Armeen® M2C.

Sin embargo, el reactante de amina terciaria (3) también puede formarse de tal manera que los radicales R_a, R_b y R_c tengan radicales alquilo de cadena larga idénticos o diferentes, en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificada con 8 a 40 átomos de carbono.

Sin embargo, el reactante de amina terciaria (3) también puede formarse de tal manera que los radicales R_a , R_b y R_c tengan radicales alquilo de cadena corta idénticos o diferentes, en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 7 o en particular 1 a 4 átomos de carbono.

Otros ejemplos no limitantes de aminas adecuadas son:
 5 N,N-dimetil-N-(2-etilhexil)amina, N,N-dimetil-N-(2-propilheptil)amina, dodecildimetilamina, hexadecildimetilamina, oleyldimetilamina, estearildimetilamina, heptadecildimetilamina, cocoilmetilamina, dicoilmetilamina, dimetilamina de grasa de sebo, metilamina de grasa de disebo, tridodecilamina, trihexadecilamina, trioctadecilamina, dimetilamina de soja, tris(2-etilhexil)amina y Alamina 336 (tri-n-octilamina).

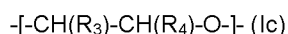
Ejemplos no limitantes de aminas terciarias de cadena corta son: Trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, tri-n-pentilamina, tri-n-hexilamina, tri-n-heptilamina, etildimetilamina, dimetiletilamina, n-propyldimetilamina, isopropildimetilamina, n-propildietilamina, isopropildietilamina, n-butildimetilamina, n-butildietilamina, n-butildipropilamina.

Las triaminas de cadena corta también son particularmente útiles si el agente cuaternizante (véase más adelante) lleva uno o más radicales alquilo R_d con más de un átomo de carbono o uno o más radicales aromáticos R_d .

15 **A3.2) Amina sustituida por poliéter, cuaternizable, que contenga al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;** <tg3228>A3.2) Amina sustituida por poliéter, cuaternizable, que contenga al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario.

Tales compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO2013/064689 del solicitante, al que se hace referencia expresa en el presente documento.

20 Tales aminas sustituidas tienen en particular al menos un sustituyente, especialmente un sustituyente poliéter con unidades monoméricas de la fórmula general Ic

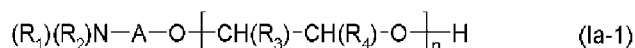


en la que

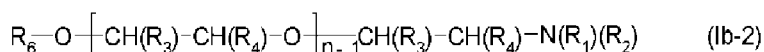
R_3 y R_4 son idénticos o diferentes y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo.

25 La amina sustituida por poliéter puede tener un peso molecular medio en número en el intervalo de 500 a 5000, en particular de 800 a 3000 o de 900 a 1500.

Las aminas sustituidas por poliéter cuaternizables son, en particular, compuestos nitrogenados de fórmula general Ia-1 o Ib-2.



30



en la que

35 R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R_1 y R_2 representan conjuntamente alquileno, oxialquileno o aminoalquileno;

R_3 y R_4 son iguales o diferentes y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo;

R_6 representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo opcionalmente mono- o poliinsaturado, arilo, en cada caso opcionalmente sustituido, por ejemplo con al menos un radical hidroxilo o radical alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

40 A es un radical alquileno de cadena lineal o ramificada que está opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos, como N, O y S; y n es un valor entero comprendido entre 1 y 50;

Cabe mencionar en particular los compuestos nitrogenados de las fórmulas Ia-1 e Ib-2, en los que

45 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y son alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, hidroxi-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, hidroxi-alquenilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o amino-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, o R_1 y R_2 juntos forman un radical alquileno $\text{C}_2\text{-C}_6$, oxialquileno $\text{C}_2\text{-C}_6$ o aminoalquileno $\text{C}_2\text{-C}_6$;

R₃ y R₄ son idénticos o diferentes y representan H, alquilo C₁-C₆ o fenilo;

R₆ para alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo alquilo C₁₀-C₂₀, C₁₁-C₂₀ o C₁₂-C₂₀ o arilo o alquilarilo, donde alquilo es en particular C₁-C₂₀;

5 A es un radical alquileo C₂-C₆ de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos, tales como N, O y S; y n es un valor entero comprendido entre 1 y 30.

Además, los productos de reacción de N,N-dimetiletanolamina y óxido de propileno como se describe en el ejemplo de síntesis 1 de WO 2013/064689 son particularmente destacables. Esta reacción también puede llevarse a cabo sin catalizar o con una amina (por ejemplo, imidazol) como catalizador, como se describe, por ejemplo, en M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2005, ISBN 978-85957-501-7.

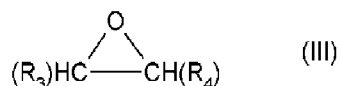
10 Pueden prepararse compuestos nitrogenados de la fórmula general Ia-1, en los que un aminoalcohol de la fórmula general II.



en la que

R₁, R₂ y A tienen los significados indicados anteriormente,

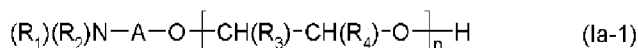
15 con un epoxi de fórmula general III



en la que

R₃ y R₄ tienen los significados indicados anteriormente,

está alcoxilada, por lo que una amina alcoxilada de fórmula



20

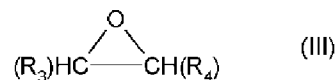
en la que R₁ a R₄, A y n son como se han definido anteriormente.

Los compuestos nitrogenados de la fórmula general Ia-2, pueden prepararse en los que un alcohol de la fórmula general V



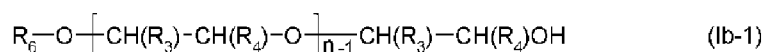
25 en la que

R₆ tiene los significados indicados anteriormente, con un epóxido de la fórmula general III



en la que

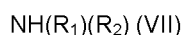
R₃ y R₄ son como se han definido anteriormente, para dar un poliéter de fórmula Ib-1;



30

en la que R₃, R₄ y R₆, A y n son como se han definido anteriormente, y

b) a continuación, hacer reaccionar el poliéter resultante de fórmula Ib-1 con una amina de fórmula general



donde R₁ y R₂ tienen los significados indicados anteriormente,

35 para dar una amina de fórmula Ib-2.

Los compuestos de partida para la preparación de los compuestos de nitrógeno cuaternizables sustituidos por poliéter anteriores son, por tanto:

1) Alcoholes

de fórmula general V

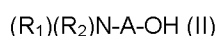


en la que R_6 representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo opcionalmente mono o poliinsaturado, arilo, cada uno opcionalmente sustituido, por ejemplo con al menos un radical hidroxilo o un radical alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

y

10 2) Aminoalcoholes

como los de fórmula general II



en la que

15 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R_1 y R_2 representan conjuntamente alquilenilo, oxialquilenilo o aminoalquilenilo; y

A representa un radical alquilenilo o alquilenilo de cadena lineal o ramificada que está opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos, como N, O y S;

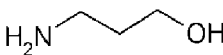
20 Otro grupo adecuado de aminoalcoholes cuaternizables son compuestos seleccionados de mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino cuaternizable, primario, secundario o terciario y al menos un grupo hidroxilo que puede unirse a un residuo de poliéter.

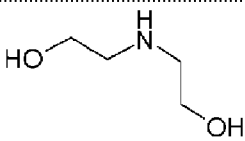
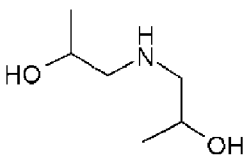
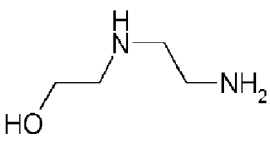
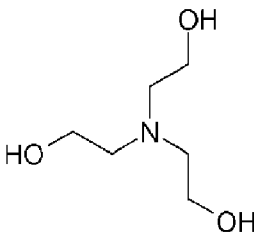
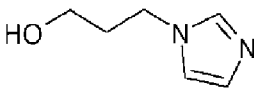
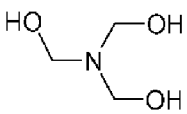
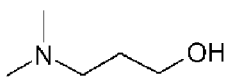
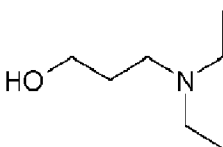
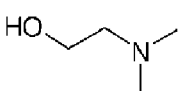
El compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona en particular entre monoaminas primarias, secundarias y en particular terciarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias y en particular terciarias sustituidas con hidroxialquilo.

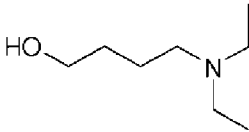
25 Ejemplos de "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas son aquellas que están provistas de al menos un sustituyente hidroxialquilo, tal como 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

30 Alas se pueden dar ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo": N-hidroxialquilmonoaminas, N,N-dihidroxialquilmonoaminas y N,N,N-trihidroxialquilmonoaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y se definen además como se ha indicado anteriormente. Hidroxialquilo significa, en particular, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

35 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 se definen además como se ha indicado anteriormente. Hidroxialquilo significa, en particular, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; alquilenilo significa, en particular, etileno, propileno o butileno.

NOMBRE	FÓRMULA
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Etanolamina	
3-Hidroxí-1-propilamina	
Dietanolamina	

NOMBRE	FÓRMULA
	
Diisopropanolamina	
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
Trietanolamina, (2,2',2''-nitrilotrietanol)	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroximetil)amina	
3-Dimetilamino-1-propanol	
3-Dietilamino-1-propanol	
2-Dimetilamino-1-etanol	

NOMBRE	FÓRMULA
4-dietilamino-1-butanol	

Se mencionan en particular los siguientes compuestos nitrogenados cuaternizables:

Los compuestos cuaternizables sustituidos por poliéter (Ia-1 e Ib-1) pueden prepararse como sigue:

a1) A partir de aminoalcoholes de fórmula II:

- 5 Los aminoalcoholes de la fórmula general II pueden alcoxilarse de una manera conocida en principio, con lo que se obtienen aminas alcoxiladas de la fórmula general Ia-1.

La realización de alcoxilaciones es en principio conocida por el experto. También es sabido por los expertos en la materia que la distribución del peso molecular de los alcoxilatos puede verse influida por las condiciones de reacción, en particular por la elección del catalizador.

- 10 Para la alcoxilación se utilizan óxidos de alquileo C_2-C_{16} , por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Se prefieren en cada caso los óxidos de 1,2-alquileo.

- La alcoxilación puede ser una alcoxilación catalizada por bases. Para ello, los aminoalcoholes (II) pueden mezclarse con hidróxidos de metales alcalinos, preferentemente hidróxido potásico, o con alcoholatos alcalinos como el metilato sódico en un reactor presurizado. Reduciendo la presión (por ejemplo, <100 mbar) y/o aumentando la temperatura (de 30 a 150°C), se puede eliminar el agua aún presente en la mezcla. El alcohol se presenta entonces como el alcoholato correspondiente. A continuación, se inertiza con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) y se añaden paso a paso el óxido u óxidos de alquileo a temperaturas de 60 a 180°C hasta una presión máxima de 10 bares. Al final de la reacción, el catalizador puede neutralizarse añadiendo ácido (por ejemplo, ácido acético o ácido fosfórico) y, si es necesario, puede filtrarse. Sin embargo, el catalizador básico también puede neutralizarse añadiendo silicatos de Mg disponibles en el mercado, que luego se filtran. Opcionalmente, la alcoxilación también puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Puede ser, por ejemplo, tolueno, xileno, dimetilformamida o carbonato de etileno.

- Sin embargo, la alcoxilación de aminoalcoholes también puede llevarse a cabo por otros procedimientos, por ejemplo por alcoxilación catalizada por ácido. Además, pueden utilizarse, por ejemplo, arcillas de doble hidróxido como las descritas en EN 43 25 237 A1, o catalizadores de doble cianuro metálico (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC adecuados se describen, por ejemplo, en EN 102 43 361 A1, en particular las secciones [0029] a [0041] y la bibliografía citada en las mismas. Por ejemplo, pueden utilizarse catalizadores del tipo Zn-Co. Para llevar a cabo la reacción, se puede mezclar el aminoalcohol con el catalizador, deshidratar la mezcla como se ha descrito anteriormente y hacerla reaccionar con los óxidos de alquileo como se ha descrito. Normalmente no se utilizan más de 1000 ppm de catalizador en la mezcla y el catalizador puede permanecer en el producto gracias a esta pequeña cantidad. La cantidad de catalizador puede ser normalmente inferior a 1000 ppm, por ejemplo 250 ppm y menos.

Alternativamente, la alcoxilación también puede llevarse a cabo haciendo reaccionar los compuestos (IV) y (V) con carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno.

a2) A partir de alcanos de fórmula V:

- 35 Como se ha descrito en el apartado a1) anterior para los aminoalcoholes (II), los alcanos R_6OH también se pueden alcoxilar a poliéteres (Ib-1) de una manera conocida en principio. Los poliéteres así obtenidos pueden entonces obtenerse por aminación reductora con amoníaco, aminas primarias o aminas secundarias (VII) por procedimientos convencionales en procesos continuos o discontinuos utilizando catalizadores convencionales de hidrogenación o aminación tales como los que contienen componentes catalíticamente activos basados en los elementos Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Al, Si, Ti, Zr. catalizadores de aminación como los que contienen componentes catalíticamente activos basados en los elementos Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn, Ag, Au, Os, Ir, Cr, Mo, W o combinaciones de estos elementos entre sí, en cantidades habituales para formar las correspondientes poliéteraminas (Ib-2). La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o, en el caso de viscosidades de poliéter elevadas, en presencia de un disolvente, preferentemente en presencia de alifáticos ramificados como el isododecano. El componente amina (VII) se utiliza generalmente en exceso, por ejemplo de 2 a 100 veces en exceso, preferentemente de 10 a 80 veces en exceso. La reacción se lleva a cabo a presiones de 10 a 600 bares durante un periodo de 10 minutos a 10 horas. Tras el enfriamiento, se separa el catalizador por filtración,

se evapora el exceso de componente amínico (VII) y se destila el agua de reacción azeotrópicamente o bajo una ligera corriente de nitrógeno.

Si la polieteramina resultante (Ib-2) tiene funcionalidades de amina primaria o secundaria (R_1 y/o R_2 iguales a H), ésta puede convertirse posteriormente en una polieteramina con una función de amina terciaria (R_1 y R_2 no iguales a H). La alquilación puede llevarse a cabo de una manera conocida en principio por reacción con agentes alquilantes. En principio, todos los agentes alquilantes son adecuados, como los haluros de alquilo, los haluros de alquil arilo, los sulfatos de dialquilo, los óxidos de alquileo, posiblemente en combinación con ácido; los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, como los carboxilatos de dialquilo en particular; los alcanosatos; los ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos no aromáticos o aromáticos; los carbonatos de dialquilo; y sus mezclas. Las conversiones a polieteramina terciaria también pueden tener lugar mediante aminación reductora por reacción con un compuesto carbonílico como el formaldehído en presencia de un agente reductor. Los agentes reductores adecuados son el ácido fórmico o el hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo u homogéneo adecuado. Las reacciones pueden llevarse a cabo sin disolventes o en presencia de disolventes. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, H_2O , alcanosoles como metanol o etanol, o 2-etilhexanol, disolventes aromáticos como tolueno, xileno o mezclas de disolventes de la serie Solvesso, o disolventes alifáticos, en particular mezclas de disolventes alifáticos ramificados. Las reacciones se llevan a cabo a temperaturas de $10^\circ C$ a $300^\circ C$ a presiones de 1 a 600 bar durante un periodo de 10 minutos a 10 horas. El agente reductor se utiliza al menos estequiométricamente, preferentemente en exceso, en particular en un exceso de 2 a 10 veces.

El producto de reacción formado de esta manera (polieteramina Ib-1 o Ib-2) puede teóricamente purificarse más o eliminarse el disolvente. Sin embargo, esto no suele ser absolutamente necesario, para que el producto de reacción pueda transferirse al siguiente paso de síntesis, la cuaternización, sin necesidad de purificación adicional.

A3.3) Aminas sustituidas con polialquenos con al menos un grupo nitrógeno terciario cuaternizable

Las aminas sustituidas con polialquenos con al menos un grupo nitrógeno terciario también son adecuadas como compuestos nitrogenados cuaternizables. Este grupo de conexión también es conocido y se describe, por ejemplo, en WO 2008/060888 o US 2008/0113890 y el resto del estado de la técnica allí citado, a los que se hace referencia expresa en el presente documento.

Tales aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo amino terciario pueden derivarse de un polímero de olefina y una amina tal como amoníaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de las mismas. Pueden producirse mediante diversos procesos, como los siguientes ejemplos:

Un procedimiento para preparar una amina sustituida por polialqueno comprende hacer reaccionar un polímero de olefina halogenada con una amina como se describe en las Patentes Estadounidenses 3.275.554, 3.438.757, 3.454.555, 3.565.804, 3.755.433 y 3.822.289.

Otro procedimiento para preparar una amina sustituida por polialqueno comprende hacer reaccionar una olefina hidroformilada con una poliamina e hidrogenar el producto de reacción como se describe en los documentos US 5.567.845 y 5.496.383.

Otro procedimiento para preparar una amina sustituida con polialqueno comprende convertir un polialqueno utilizando un reactivo de epoxidación convencional, con o sin un catalizador, en el epóxido correspondiente y convertir el epóxido en la amina sustituida con polialqueno mediante reacción con amoníaco o una amina en las condiciones de animación reductora descritas en el documento US 5.350.429.

Otro procedimiento para la preparación de amina sustituida por polialqueno comprende la hidrogenación de un β -aminonitrilo preparado haciendo reaccionar una amina con un nitrilo como se describe en el documento US 5.492.641.

Otro procedimiento para preparar una amina sustituida por polialqueno comprende hidroformilación de un polibuteno o poliisobutileno con un catalizador, tal como rodio o cobalto, en presencia de CO e hidrógeno a presiones y temperaturas elevadas como se describe en el documento US 4.832.702.

En una realización de la invención, los polialquenos utilizados para la producción se derivan de polímeros de olefina. Los polímeros de olefina pueden comprender homopolímeros y copolímeros de monómeros de olefina polimerizables que tengan de 2 a unos 16 átomos de carbono, de 2 a unos 6 átomos de carbono o de 2 a unos 4 átomos de carbono.

Los interpolímeros son aquellos en los que dos o más monómeros de olefina se interpolimerizan por procedimientos convencionales conocidos, dando lugar a polialquenos que tienen unidades dentro de su estructura derivadas de cada uno de los dos o más monómeros de olefina.

Así, los "interpolímeros" incluyen copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros.

"Los polialquenos", de los que se derivan las aminas sustituidas con polialqueno, suelen denominarse convencionalmente "poliolefinas".

Los monómeros de olefina de los que se derivan los polímeros de olefina son monómeros de olefina polimerizables que tienen uno o más grupos etilénicamente insaturados (es decir $>C=C<$), es decir, son monómeros monoolefínicos como el etileno, el propileno, el 1-buteno, el isobuteno (2-metil-1-buteno), el 1-octeno o monómeros poliolefínicos (generalmente monómeros diolefinicos) como el 1,3-butadieno y el isopreno.

Los monómeros de olefina suelen ser olefinas terminales polimerizables, es decir, olefinas que tienen el grupo $>C=CH_2$ en su estructura. No obstante, también pueden utilizarse monómeros de olefina interna polimerizables, que se caracterizan por tener grupos de fórmula $>C-C=C-C<$.

Ejemplos específicos de monómeros de olefina terminales e internos que pueden usarse para preparar los polialquenos por procedimientos convencionales son: Etileno, propileno, los butenos (butileno), en particular 1-buteno, 2-buteno e isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-penteno, tetrámero de propileno, diisobutileno, trímero de isobutileno, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 2-metil-5-propil-1-hexeno, 3-penteno, 4-octeno y 3, 3-dimetil-1-penteno.

En otra realización, el polímero de olefina es preparable por polimerización de una corriente de refinería de C_4 que tiene un contenido de buteno de aproximadamente 35 a aproximadamente 75 por ciento en peso y un contenido de isobuteno de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 por ciento en peso en presencia de un catalizador de ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos suelen contener predominantemente (más del 80% del total de unidades repetitivas) unidades repetitivas de isobuteno del tipo $(-CH_2-C(CH_3)_2-)$.

En una realización adicional, el sustituyente polialqueno de la amina sustituida con polialqueno se deriva de un poliisobutileno.

En otra realización, las aminas que pueden usarse para formar la amina sustituida con polialqueno comprenden amoníaco, monoaminas, poliaminas, o mezclas de los mismos, incluidas mezclas de diferentes monoaminas, mezclas de diferentes poliaminas y mezclas de monoaminas y poliaminas (las diaminas). Las aminas incluyen aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas. Las monoaminas y las poliaminas se caracterizan por la presencia de al menos un grupo $HN<$ en su estructura. Las aminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas.

Las monoaminas están generalmente sustituidas por un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbonados pueden ser, en particular, alifáticos y estar libres de grupos acetilénicamente insaturados y tener de 1 a unos 30 átomos de carbono. En particular, cabe mencionar los residuos de hidrocarburos alifáticos saturados con 1 a 30 átomos de carbono.

En otra realización, las monoaminas pueden tener la fórmula HNR_1R_2 , en la que R_1 es un grupo hidrocarbilo de hasta 30 átomos de carbono y R_2 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas adecuadas son la metilamina, la etilamina, la dietilamina, la 2-etilhexilamina, la di-(2-etilhexil)-amina, la n-butilamina, la di-n-butilamina, la alilamina, la isobutilamina, la cocosamina, la estearilamina, la laurilamina, la metil laurilamina y la oleilamina.

Las monoaminas aromáticas son aquellas monoaminas en las que un átomo de carbono de la estructura de anillo aromático está unido directamente al átomo de nitrógeno de amina. El anillo aromático será normalmente un anillo aromático mononuclear (es decir, derivado del benceno), pero puede tener anillos aromáticos fusionados, y en particular los derivados del naftaleno. Ejemplos de monoaminas aromáticas son la anilina, la di (para-metilfenil) amina, la naftilamina, la N-(n-butil) anilina. Ejemplos de monoaminas aromáticas sustituidas con grupos alifáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos son: para-dodecilanilina, naftilamina sustituida con grupos ciclohexílicos y anilina sustituida con grupos tienílicos.

Las hidroxiaminas también son monoaminas adecuadas. Dichos compuestos son los análogos hidroxihidrocarbilo-sustituidos de las monoaminas antes mencionadas.

En una realización, la hidroxí monoamina puede ser de la fórmula HNR_3R_4 , en la que R_3 es un grupo alquilo sustituido con hidroxí que tiene hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y en una realización tiene hasta aproximadamente 10 átomos de carbono; y R_4 representa un grupo alquilo sustituido con hidroxí que tiene hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Entre los ejemplos de monoaminas hidroxisustituidas se incluyen: Etanolamina, di-3-propanolamina, 4-hidroxibutilamina, dietanolamina y N-metil-2-hidroxipropilamina.

En otra realización, la amina de las aminas sustituidas con polialqueno puede ser una poliamina. La poliamina puede ser alifática, cicloalifática, heterocíclica o aromática. Ejemplos de poliaminas Poliaminas alquilénicas, poliaminas que contienen grupos hidroxí, poliaminas arílicas y poliaminas heterocíclicas.

Las poliaminas de alquileo comprenden las de la siguiente fórmula



donde n está en el intervalo de 1 a aproximadamente 10 y, por ejemplo, en el intervalo de 2 a aproximadamente 7, o de 2 a aproximadamente 5, y el grupo "alquileo" tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, como de 2 a aproximadamente 6, o de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono;

los radicales R^5 independientemente entre sí representan hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido con hidroxilo o amina de hasta unos 30 átomos de carbono cada uno. Típicamente, R^5 significa H o alquilo inferior (un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono), especialmente H. Tales poliaminas de alquileo incluyen: Poliaminas de metileno, poliaminas de etileno, poliaminas de butileno, poliaminas de propileno, poliaminas de pentileno, poliaminas de hexileno y poliaminas de heptileno. También se incluyen los homólogos superiores de dichas aminas y piperazinas sustituidas con aminoalquilo relacionadas.

Las poliaminas de alquileo específicas para la preparación de aminas sustituidas con polialquileo son las siguientes: Etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilentetrapentamina, propilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, trimetilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di (heptametileno) triamina, tripropilentetramina, pentaetilenhexamina, di (trimetilen-triamina), N-(2-aminoetil) piperazina y 1,4-bis-(2-aminoetil) piperazina.

Las poliaminas de etileno, como las mencionadas anteriormente, son particularmente adecuadas por razones de coste y eficacia. Tales poliaminas se describen detalladamente en el capítulo "Diaminas y aminas superiores" de la Enciclopedia de Tecnología Química, segunda edición, Kirk - Othmer, volumen 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, división de John Wiley & Sons, 1965. Tales compuestos se preparan más convenientemente haciendo reaccionar un cloruro de alquileo con amoníaco o haciendo reaccionar una etilenimina con un reactivo de apertura de anillo como el amoníaco. Estas reacciones conducen a la producción de mezclas complejas de alquilpoliaminas, incluidos productos de condensación cíclica como las piperazinas.

Otros tipos adecuados de mezclas de poliaminas son los productos formados como residuo al decapar las mezclas de poliaminas descritas anteriormente y a menudo denominados "sumidero de poliaminas". Por lo general, los productos de alquilpoliamina de sumidero los que contienen menos de dos, por lo general menos del 1% en peso. Material que hierve por debajo de unos 200 °C. Un ejemplo típico de este tipo de sumideros de poliaminas de etileno son los productos etiquetados como "E-100" de Dow Chemical Company en Freeport, Texas. Estos sumideros de alquilpoliaminas incluyen productos de condensación cíclica como la piperazina y análogos superiores de la dietilentriamina, la trietilentriamina y similares.

Las poliaminas que contienen grupos hidroxilo incluyen: Poliaminas de hidroxialquileo con uno o más sustituyentes hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno. Dichas poliaminas pueden prepararse haciendo reaccionar las poliaminas de alquileo descritas anteriormente con uno o más óxidos de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno). También pueden ser productos de reacción similares óxido de alquileo-alcanolamina, por ejemplo, los productos de la reacción de alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias con etileno, propileno o epóxidos superiores en una proporción molar de 1:1 a 1:2. El experto conoce las proporciones de los reactivos y las temperaturas para llevar a cabo dichas reacciones.

En otra realización, la poliamina de alquileo sustituida por hidroxialquilo puede ser un compuesto en el que el grupo hidroxialquilo es un grupo hidroxialquilo inferior, es decir, tiene menos de ocho átomos de carbono. Ejemplos de tales poliaminas sustituidas con hidroxialquilo incluyen N-(2-hidroxietil) etilendiamina (también conocida como 2 - (2-aminoetilamino) etanol), N, N-bis (2-hidroxietil) etilendiamina, 1 - (2 - hidroxietil) piperazina, monohidroxipropil dietilentriamina sustituida, dihidroxipropil tetraetilentetrapentamina sustituida y N-(3-hidroxibutil) tetrametilendiamina.

Las arilpoliaminas son análogos de las monoaminas aromáticas mencionadas anteriormente. Entre los ejemplos de arilpoliaminas se incluyen: N, N'-di-n-butyl-para-fenilendiamina y bis-(para-aminofenil) metano.

Las mono- y poliaminas heterocíclicas pueden incluir: Aziridinas, azetidinas, azolidinas, piridinas, pirroles, indoles, piperidinas, imidazoles, piperazinas, isoindoles, purinas, morfollinas, tiomorfollinas, N-aminoalquil morfollinas, N-aminoalquiltiomorfollinas, N-aminoalquilpiperazinas, N, N'-diaminoalquilpiperazinas, azepinas, azocinas, azoninas, azecinas y tetra-, di- y perhidroderivados de cualquiera de los compuestos anteriores y mezclas de dos o más de estas aminas heterocíclicas. Las aminas heterocíclicas típicas son aminas heterocíclicas saturadas de 5 y 6 miembros que sólo tienen nitrógeno, oxígeno y/o azufre en el heterociclo, en particular piperidinas, piperazinas, tiomorfollinas, morfollinas, pirrolidinas y similares. Se prefieren especialmente la piperidina, las piperidinas sustituidas por aminoalquilos, la piperazina, las piperazinas sustituidas por aminoalquilos, la morfollina, las morfollinas sustituidas por aminoalquilos, la pirrolidina y las pirrolidinas sustituidas por aminoalquilos. Por lo general, los sustituyentes aminoalquilo están unidos a un átomo de nitrógeno que forma parte del heterociclo

Ejemplos específicos de tales aminas heterocíclicas incluyen N-aminopropilmorfolina, N-aminoetilpiperazina y N, N'-diaminoetilpiperazina. También son adecuadas las poliaminas hidroxiheterocíclicas, por ejemplo: N-(2-hidroxietil)ciclohexilamina, 3-hidroxyciclopentilamina, parahidroxianilina y N-hidroxietilpiperazina.

- 5 Los ejemplos de aminas sustituidas con polialqueno son los siguientes: poli(propileno)amina, poli(buteno)amina, N,N-dimetilpoliisobutilenamina; polibutenomorfolina N-,N-poli(buteno)etilendiamina, N-poli(propileno)trimetilendiamina, N-poli(buteno),dietilentriamina, N',N'-poli(buteno)tetraetilenpentamina y N,N-dimetil-N'poli(propileno)-1,3-propilendiamina.

El peso molecular medio en número de tales aminas sustituidas con polialqueno es de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000, tal como de 1000 a aproximadamente 1500 o de 500 a aproximadamente 3000.

- 10 Cualquiera de las anteriores aminas sustituidas con polialqueno que sean aminas secundarias o primarias pueden alquilarse a aminas terciarias con agentes alquilantes, también conocidos como agentes cuaternizantes, tales como sulfatos de dialquilo, halogenuros de alquilo, carbonatos sustituidos por hidrocarbilo; epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido y mezclas de los mismos. Si se utilizan determinados agentes cuaternizantes, como haluros de alquilo o sulfatos de dialquilo, puede ser necesario proporcionar una base o agentes básicos, como carbonato sódico o hidróxido sódico, para dar la forma de amina terciaria libre. Las aminas primarias requieren dos equivalentes de agente alquilante y dos equivalentes de base para obtener una amina terciaria. En otra realización, la alquilación de aminas primarias a menudo puede llevarse a cabo en cuatro pasos consecutivos, primero un tratamiento con el agente alquilante y segundo tratamiento con una base y luego repetir los dos pasos. En otra realización, la alquilación de una amina primaria se lleva a cabo en un solo paso, por ejemplo utilizando dos moles de haluro de alquilo en presencia de un exceso de base heterogénea, como carbonato de sodio. La poliamina puede ser exhaustiva o parcialmente alquilada de una manera conocida per se.

- 25 En otra realización, la alquilación de aminas primarias y aminas secundarias a aminas terciarias puede llevarse a cabo con epóxidos. A diferencia de lo que ocurre con los halogenuros de alquilo, no es necesario un tratamiento con base para obtener la amina libre cuando se utiliza un epóxido. Normalmente, cuando se alquilan aminas con epóxidos, se utiliza al menos un mol de epóxido por cada átomo de hidrógeno de la amina. No se requiere ningún ácido o base adicional para la alquilación a la amina terciaria con un epóxido.

Además, la dimetilamina de poliisobuteno se puede obtener de forma particularmente preferente mediante hidroformilación de poliisobuteno (M_n 1000) y posterior aminación reductora con dimetilamina, véase el Ejemplo B de WO 2008/060888.

- 30 **A3.4) Productos de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y que además contiene al menos un grupo amino cuaternizable.**

Tales compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO2013/000997 del solicitante, al que se hace referencia expresa en el presente documento.

- 35 Los compuestos de ácido policarboxílico sustituidos por hidrocarbilo o los agentes acilantes sustituidos por hidrocarbilo adecuados son los siguientes:

- 40 Los compuestos de ácido policarboxílico utilizados son alifáticos divalentes o polivalentes (por ejemplo, 3- o 4-valentes), en particular de ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos, así como análogos de los mismos, como anhídridos o ésteres alquílicos inferiores (parcial o totalmente esterificados), y opcionalmente sustituidos por uno o más (por ejemplo, 2 o 3), en particular un radical alquilo de cadena larga y/o un radical hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular un radical polialquilenilo. Son ejemplos los ácidos policarboxílicos C_3 - C_{10} , como los ácidos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico, y sus análogos ramificados; y el ácido tricarboxílico ácido cítrico; y anhídridos o ésteres alquílicos inferiores de los mismos. Los compuestos de ácido policarboxílico también pueden producirse a partir de los ácidos monoinsaturados correspondientes y la adición de al menos un radical alquilo de cadena larga y/o un radical hidrocarbilo de alto peso molecular. Ejemplos de ácidos monoinsaturados adecuados son el ácido fumárico, el ácido maleico y el ácido itacónico.

- 50 El radical hidrocarbilo hidrófobo de "cadena larga" o de "alto peso molecular", que asegura una solubilidad suficiente del producto cuaternizado en el combustible, tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000, como por ejemplo de 113 a 10.000, o de 200 a 10.000, o de 350 a 5.000, como por ejemplo de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500, o de 800 a 1.500. Los radicales hidrocarbilo hidrófobos típicos son los radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, por ejemplo con un peso molecular medio en número M_n de 3.500 a 5.000, de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500 y de 800 a 1.500.

Los compuestos sustituidos con hidrocarbilo adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EN 43 19 672 y WO2008/138836.

- 55 Los compuestos de ácido policarboxílico sustituidos por hidrocarbilo adecuados también comprenden formas poliméricas, en particular diméricas, de dichos compuestos de ácido policarboxílico sustituidos por hidrocarbilo. Las

formas diméricas contienen, por ejemplo, dos grupos anhídrido ácido que pueden reaccionar independientemente uno del otro con el compuesto de nitrógeno cuaternizable en el proceso de producción según la invención.

Los compuestos nitrogenados cuaternizables reactivos con el compuesto de ácido policarboxílico anterior se seleccionan entre.

- 5 a. Monoaminas 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 lineal o ramificada, cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas, con al menos un grupo amino primario o secundario (anhídrido-reactivo) y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado o cuaternizable;
 - 10 c. Piperazinas.
- En particular, los compuestos nitrogenados cuaternizables se seleccionan entre
- d. Monoaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas por hidroxialquil y diaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas por hidroxialquil.
 - e. diaminas alifáticas de cadena lineal 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; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino cuaternario; diaminas carbo-cíclicas 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 otro terciario;
 - 15
- Ejemplos de "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas son aquellas que están provistas de al menos un sustituyente hidroxialquilo, tal como 1, 2, 3, 4, 5 o 6.
- Pueden mencionarse ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo": N-hidroxialquil monoaminas, N,N-dihidroxialquil monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil monoaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y se definen además como se ha indicado anteriormente. Hidroxialquilo significa, en particular, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo 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 se definen además como se ha indicado anteriormente. Hidroxialquilo significa, en particular, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; alquilenos significa, en particular, etileno, propileno o butileno.
- Las "diaminas" adecuadas son las alquilendiaminas, así como los análogos N-alquil-sustituidos de las mismas, tales como las alquilendiaminas N-monoalquiladas y las alquilendiaminas N,N- o N,N'-dialquiladas. Por alquilenos se entiende en particular el alquilenos C₁₋₇ o C₁₋₄ de cadena lineal o ramificada, tal como se ha definido anteriormente. Alquilo significa en particular C₁₋₄-alquilo como se ha definido anteriormente. Los ejemplos incluyen, en particular, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y sus isómeros, pentanodiamina y sus isómeros, hexanodiamina y sus isómeros, heptanodiamina y sus isómeros, así como mono- o poli-, tales como mono- o di-alquilados C₁-C₄, tales como derivados metilados. Por ejemplo, derivados mono- o di-C₁-C₄-alquilados, como los metilados, de los compuestos de diamina antes mencionados, como la 3-dimetilamino-1-propilamina (DMPA), la N,N-dietilaminopropilamina y la N,N-dimetilaminoetilamina.
- Las "poliaminas" de cadena lineal adecuadas son, por ejemplo, la dialquilenotriamina, la trialquilenotriamina, la tetraalquilenopentamina, la pentaalquilenhexamina, así como los análogos N-alquil-sustituidos de las mismas, tales como las N-monoalquiladas y las N,N- o N,N'-dialquiladas alquilen poliaminas. Por alquilenos se entiende en particular el alquilenos C₁₋₇ o C₁₋₄ de cadena lineal o ramificada, tal como se ha definido anteriormente. Alquilo significa en particular alquilo C₁₋₄ como se ha definido anteriormente.
- Son ejemplos, en particular, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilentepentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilentepentamina, pentapropilenhexamina, dibutilentriamina, la tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, pentabutilenhexamina; y sus derivados N,N-dialquilo, en particular sus derivados N,N-di-alquilo C₁₋₄. Por ejemplo 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 DMAPA), 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-dimetildihexilen-1,6-triamina, N,N-dietildihexilen-1,6-triamina y N,N-dipropildihexilen-1,6-triamina,
- 50

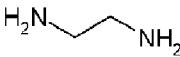
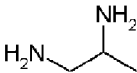
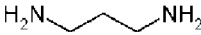
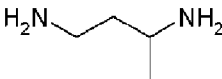
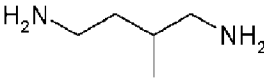
Las "diaminas carbocíclicas aromáticas" con dos grupos amino primarios son los derivados diamino-sustituídos del benceno, bifenilo, naftaleno, tetrahidronaftaleno, fluoreno, indeno y fenantreno.

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

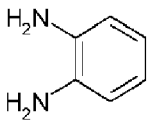
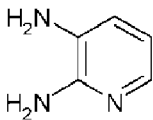
- 5 - por ejemplo, tetrahydrofurano, pirrolidina, isoxazolidina, isotiazolidina, pirazolidina, oxazolidina, tiazolidina, imidazolidina, pirrolina, piperidina, piperidinilo, 1,3-dioxano, tetrahidropirano, hexahidropiridazina, hexahidropirimidina, piperazina;
- 10 - heterociclos aromáticos de 5 miembros que contienen, además 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
- Heterociclos de 6 miembros que contienen, además 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;
- 15 "Heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y otro terciario" son, por ejemplo, los N-heterociclos antes mencionados, que están aminoalquilados en al menos un átomo N del anillo, y en particular llevan un grupo aminoalquilo C₁₋₄.
- "Heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino terciario y un grupo hidroxialquilo" son, por ejemplo, los N-heterociclos mencionados anteriormente, que están hidroxialquilados en al menos un átomo N del anillo y en particular llevan un grupo hidroxilalquilo C₁₋₄.
- 20

Se mencionan en particular los siguientes grupos de clases de compuestos individuales de compuestos nitrogenados cuaternizables:

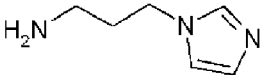
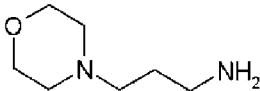
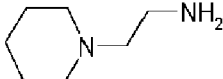
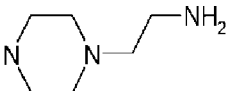
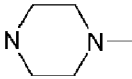
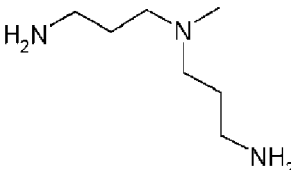
Grupo 1:

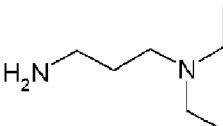
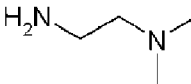
NOMBRE	FÓRMULA
<i>Diaminas con un segundo átomo N primario</i>	
Etilendiamina	
1,2-Propilendiamina	
1,3-Propilendiamina	
Butilendiaminas isoméricas, tales como	
	
1,5-pentilendiamina	
Pentanodiaminas isoméricas, tales como	
	

NOMBRE	FÓRMULA
<i>Diaminas con un segundo átomo N primario</i>	
Hexanodiaminas isoméricas, tales como	
Heptanodiaminas isoméricas, tales como	
<i>Di- y poliaminas con un segundo átomo N secundario</i>	
Dietilentriamina (DETA)	
Dipropilenotriamina (DPTA), 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina)	
Trietilentetramina (TETA)	
Tetraetilenpentamina (TEPA)	
Pentaetilen hexamina	
N-metil-3-amino-1 -propilamina	
Bishexametilentriamina	

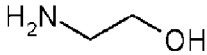
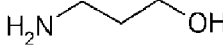
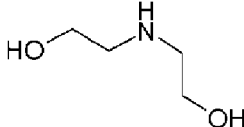
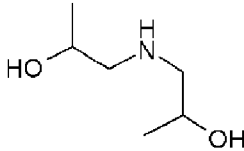
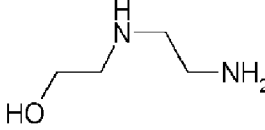
Aromáticos	
Diaminobencenos, como	
Diaminopiridinas, como	

Grupo 2:

NOMBRE	FÓRMULA
Heterocícl	
1-(3-aminopropil)imidazol	
4-(3-aminopropil)-morfolina	
1-(2-aminoetil)piperidina	
2-(1-piperazinil)etilamina (AEP)	
N-metilpiperazina	
Aminas con un segundo átomo N terciario	
3,3-Diamino-N-metildipropilamina	
3-Dimetilamino-1-propilamina (DMAPA)	

NOMBRE	FÓRMULA
Heterociclos	
	
N,N-dietilaminopropilamina	
N,N-dimetilaminoetilamina	

Grupo 3:

NOMBRE	FÓRMULA
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Etanolamina	
3-Hidroxi-1-propilamina	
Dietanolamina	
Diisopropanolamina	
N-(2-hidroxi-etil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
Trietanolamina, (2,2',2''-nitilotrietanol)	

NOMBRE	FÓRMULA
<i>Alcoholes con amina primaria y secundaria</i>	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroxiometil)amina	
3-Dimetilamino-1-propanol	
3-Dietilamino-1-propanol	
2-Dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

La reacción del compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo con el compuesto de nitrógeno cuaternizable puede llevarse a cabo en condiciones controladas térmicamente, de modo que esencialmente no tenga lugar ninguna reacción de condensación. En particular, no se observa la formación de agua de reacción. En particular, dicha reacción tiene lugar a una temperatura comprendida entre 10 y 80, especialmente entre 20 y 60 o entre 30 y 50 °C. El tiempo de reacción puede estar comprendido entre unos minutos y unas horas, por ejemplo, entre 1 minuto y 10 horas aproximadamente. La conversión puede tener lugar a una presión de entre 0,1 y 2 atm, pero sobre todo a presión normal. Por ejemplo, una atmósfera de gas inerte, como el nitrógeno, es útil.

En particular, la reacción también puede tener lugar a temperaturas elevadas que favorezcan la condensación, por ejemplo, en el intervalo de 90 a 100 °C o de 100 a 170 °C. El tiempo de reacción puede oscilar entre unos minutos y unas horas, por ejemplo, entre 1 minuto y 10 horas. La conversión puede tener lugar a una presión de entre 0,1 y 2 atm, pero sobre todo a presión normal.

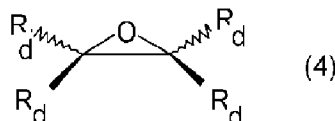
En particular, los reactantes se proporcionan en cantidades aproximadamente equimolares; si es necesario, es deseable un exceso molar pequeño, por ejemplo de 0,05 a 0,5 veces, tal como de 0,1 a 0,3 veces, del compuesto de ácido policarboxílico. Si es necesario, los reactivos pueden colocarse en un disolvente orgánico inerte alifático o aromático adecuado o en una mezcla de los mismos. Ejemplos típicos son los disolventes de la serie Solvesso, el tolueno o el xileno. El disolvente también puede utilizarse, por ejemplo, para eliminar azeotrópicamente el agua de condensación de la mezcla de reacción. Sin embargo, en particular, las reacciones se llevan a cabo sin disolventes.

El producto de reacción formado de este modo puede teóricamente purificarse más o eliminarse el disolvente. Sin embargo, esto no suele ser absolutamente necesario, para que el producto de reacción pueda transferirse al siguiente paso de síntesis, la cuaternización, sin necesidad de purificación adicional.

Cabe mencionar en particular el producto de condensación de anhídrido succínico de poliisobutileno (Glissopal® SA de BASF. BASF producido a partir de poliisobuteno (Mn 1000) y anhídrido maleico de manera conocida) y N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (CAS 109-55-7), véase el ejemplo de producción 1 de WO 2013/000997.

A4) Agente cuaternizante:

En otra realización particular, la cuaternización del al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable se lleva a cabo con al menos un agente cuaternizante seleccionado entre epóxidos, en particular epóxidos de hidrocarbilo.



en el que los radicales R_d contenidos en el mismo son idénticos o diferentes y representan H o un radical hidrocarbilo, en el que el radical hidrocarbilo tiene al menos de 1 a 10 átomos de carbono. En particular, se trata de radicales alifáticos o aromáticos, como los radicales alquilo C_{1-10} lineales o ramificados o los radicales aromáticos, como el fenilo o alquilfenilo C_{1-4} .

Los epóxidos de hidrocarbilo adecuados son, por ejemplo, óxidos de alquileo alifáticos y aromáticos, en particular óxidos de C_{2-12} -alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, 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 de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-penteno, óxido de 1,2-deceno, óxido de 1,2-dodeceno u óxido de 4-metil-1,2-penteno; y óxidos de etileno sustituidos aromáticamente, como el óxido de estireno opcionalmente sustituido, en particular el óxido de estireno o el óxido de 4-metilestireno.

En el caso del uso de epóxidos como agentes cuaternizantes, estos se utilizan en presencia de ácidos libres, en particular en presencia de ácidos próticos insaturados sustituidos con hidrocarbilo libres, en particular saturados, opcionalmente sustituidos, en particular no sustituidos, como en particular con ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, en particular ácidos dicarboxílicos C_3 - C_{28} o C_3 - C_{12} sustituidos con hidrocarbilo, en particular ácido dicarboxílico C_3 - C_6 saturado, no sustituido.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados son ácidos saturados, tales como los ácidos malónico, succínico, glutárico, adipico, pimélico, subérico, azelaico y sebáico, el ácido undecanedioico y el ácido dodecanedioico o ácidos de mayor peso molecular, como el ácido terta-, hexa- u octadecanedioico ácidos sustituidos, como el ácido málico, el ácido α -ketoglutarico, el ácido oxaloacético; ácido glutámico; ácido aspártico; y ácidos insaturados, como el ácido maleico y el ácido fumárico; en particular, los ácidos malónico, succínico, glutárico, adipico y pimélico.

También son adecuados los ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico.

Si es necesario o se desea, también pueden usarse ácidos dicarboxílicos sustituidos por hidrocarbilo en su forma de anhídrido. Para la cuaternización, la apertura del anillo del anhídrido se efectúa añadiendo agua.

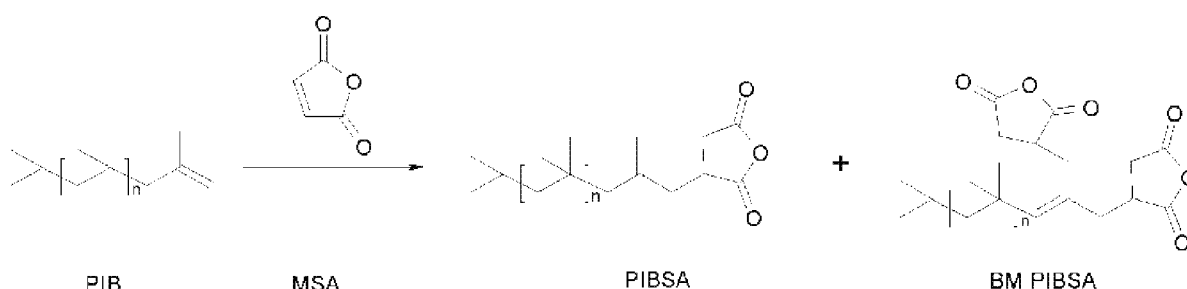
Otras realizaciones relativas a ácidos dicarboxílicos sustituidos por hidrocarbilo: Los ácidos dicarboxílicos sustituidos por hidrocarbilo pueden prepararse por hidrólisis de los correspondientes anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos por hidrocarbilo de una manera conocida en principio, como se describe, por ejemplo, en el documento EN 2443537. La hidrólisis se realiza preferentemente con cantidades estequiométricas de agua a temperaturas de 50 a 150°C, pero también puede utilizarse un exceso de agua. La hidrólisis puede realizarse sin disolvente o en presencia de un disolvente inerte. Ejemplos típicos son los disolventes de la serie Solvesso, el tolueno, el xileno o los hidrocarburos saturados de cadena lineal y ramificada, como las parafinas o los naftenos. El disolvente puede eliminarse tras la hidrólisis, pero preferentemente permanece y se utiliza como disolvente o co-disolvente para la cuaternización posterior.

Los anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos por hidrocarbilo preferentes son los anhídridos succínicos sustituidos por hidrocarbilo, como los comercializados por Pentagon: anhídrido n-dodecenil succínico CAS 19780-11-1, anhídrido n-octadecenil succínico CAS. 28777-98-2, i-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid CAS. 28777-98-2,

anhídrido i-hexadecenil succínico/i-octadecenil succínico CAS 32072-96-1 & 28777-98-2, anhídrido n-octenil succínico CAS 26680-54-6. Anhídrido tetrapropenil succínico CAS. 26544-38-7.

- 5 También se prefiere el anhídrido del ácido poliisobuteno succínico (PIBSA). La producción de PIBSA a partir de poliisobuteno (PIB) y anhídrido maleico (MSA) es conocida en principio y da lugar a una mezcla de PIBSA y PIBSA bismaleico (BM PIBSA, véase el diagrama 1 a continuación), que generalmente no se purifica sino que se procesa posteriormente como tal. La relación entre ambos componentes puede expresarse como el grado de bismaleación (BMG). El BMG es conocido en principio (véase US 5,883,196) y se determina como se describe en el documento US 5.883.196.

Esquema 1



- 10 Particularmente preferente es PIBSA con un grado de bismaleación de hasta 30, preferentemente hasta 25 y particularmente preferentemente hasta 20%. Por regla general, el grado de bismaleación es de al menos 2, preferentemente de al menos 5 y particularmente preferente de al menos 10%. La producción dirigida se describe, por ejemplo, en el documento US 5.883.196. El PIB altamente reactivo (HR-PIB) con Mn en el rango de 500 a 3000, por ejemplo 550 a 2500, 800 a 1200 o 900 a 1100, es particularmente adecuado para la producción.

- 15 El Mn se determina por GPC como se describe en el documento US 5.883.196. Particularmente preferente, el PIBSA producido a partir de HR-PIB (Mn = 1000) tiene números de saponificación de 85-95 mg KOH/g.

Un ejemplo no limitante de un PIBSA particularmente adecuado es Glissopal® SA F producido por BASF a partir de HR-PIB (Mn = 1000) con un nivel de bismaleación del 15% y un valor de saponificación de 90 mg KOH/g.

- 20 También es concebible, aunque menos preferente, hacer reaccionar los anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos por hidrocarbilo mencionados anteriormente con un alcohol, preferentemente un monoalcohol, particularmente preferentemente un alanol, o una amina para formar el monoéster o la monoamida correspondientes de los ácidos dicarboxílicos sustituidos por hidrocarbilo en lugar de con agua. Es importante que una función ácida permanezca en la molécula durante dicha conversión.

- 25 Si la cuaternización se lleva a cabo en presencia de un alcohol, se utiliza preferentemente el mismo alcohol para dicha reacción de los anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos por hidrocarbilo como disolvente en la cuaternización, es decir, preferentemente 2-etilhexanol o 2-propilheptanol, así como butil diglicol, butil glicol, metoxipropoxipropanol o butoxidipropanol.

- 30 Dicha alcoholólisis se lleva a cabo preferentemente con cantidades estequiométricas de alcohol o amina a temperaturas de 50 a 150°C, pero también puede utilizarse un exceso de alcohol o amina, preferentemente alcohol. Éste permanece en la mezcla de reacción y sirve como disolvente en la cuaternización posterior.

A5) Preparación de aditivos según la invención:

a) Cuaternización

- 35 La cuaternización con un epoxi de fórmula (4) se realiza básicamente según procedimientos conocidos. Si la temperatura de ebullición de un componente de la mezcla de reacción, en particular el epóxido, es superior a la temperatura de reacción a presión normal, la reacción se lleva a cabo preferentemente en autoclave.

- 40 Por ejemplo, una solución de la amina terciaria se mezcla en un autoclave con el ácido dicarboxílico orgánico hidrocarbilsustituido (tal como el ácido poliisobuteno succínico) en las cantidades aproximadamente estequiométricas requeridas. Por ejemplo, pueden utilizarse de 0,1 a 2,0, de 0,2 a 1,5 o de 0,5 a 1,25 equivalentes de ácido dicarboxílico por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable. En particular, sin embargo, se utilizan proporciones aproximadamente molares del ácido dicarboxílico. A continuación se enjuaga suficientemente con N₂, se establece una presión previa adecuada y se añade el epoxi (por ejemplo, óxido de propileno) en las cantidades estequiométricas requeridas a una temperatura comprendida entre 20°C y 180°C. Por ejemplo, pueden

utilizarse de 0,1 a 4,0, de 0,2 a 3, o de 0,5 a 2 equivalentes de epóxido por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable. En particular, sin embargo, se utilizan de 1 a 2 equivalentes de epóxido en relación con la amina terciaria para cuaternizar completamente el grupo amina terciaria. En particular, también puede fijarse un exceso molar de óxido de alquileo, con lo que el grupo carboxilo libre del ácido dicarboxílico queda parcial o totalmente esterificado. A continuación, se agita el reactor durante un período convenientemente largo de unos pocos minutos a unas 24 horas, por ejemplo unas 10 horas a una temperatura entre 20°C y 180°C (por ejemplo 50°C), se enfría, por ejemplo a unos 20 a 50°C, se enjuaga con N₂ y se vacía el reactor.

La conversión puede tener lugar a una presión de alrededor de 0,1 a 20 bar, por ejemplo de 1 a 10 o de 1,5 a 5 bar. Sin embargo, la conversión también puede realizarse a presión normal. Una atmósfera de gas inerte, como el nitrógeno, es particularmente útil.

Si es necesario, los reactantes pueden colocarse en un disolvente orgánico alifático o aromático inerte adecuado, o una mezcla de los mismos, para la cuaternización. Ejemplos típicos son los disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno o 2-etilhexanol, o 2-propilheptanol, así como butil diglicol, butil glicol, metoxipropoxipropanol, butoxidipropanol o hidrocarburos saturados de cadena lineal y ramificada, como parafinas o naftenos. Sin embargo, la cuaternización también puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente.

La cuaternización puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente prótico, si es necesario también en combinación con un disolvente alifático o aromático. Los disolventes próticos adecuados tienen, en particular, una constante dieléctrica (a 20°C) superior a 7. El disolvente prótico puede contener uno o más grupos OH y también puede ser agua. Los disolventes adecuados también pueden ser alcoholes, glicoles y éteres de glicol. En particular, los disolventes próticos adecuados pueden ser los mencionados en el documento WO 2010132259. Son disolventes especialmente adecuados el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, todos los isómeros del butanol, todos los isómeros del pentanol, todos los isómeros del hexanol, el 2-etilhexanol, el 2-propilheptanol, así como mezclas de diversos alcoholes. La presencia de un disolvente prótico puede influir positivamente en la conversión y la velocidad de reacción de la cuaternización.

b) Preparación de la mezcla de reacción

El producto final de reacción formado de esta manera puede teóricamente purificarse más o puede eliminarse el disolvente. Si es necesario, se puede eliminar el exceso de reactivo, como el exceso de epoxi. Esto puede hacerse, por ejemplo, introduciendo nitrógeno a presión normal o a presión reducida. Sin embargo, para mejorar la procesabilidad posterior de los productos, también se pueden añadir disolventes después de la reacción, como disolventes de la serie Solvesso, 2-etilhexanol o disolventes esencialmente alifáticos. Normalmente, sin embargo, esto no es absolutamente necesario, de modo que el producto de reacción puede utilizarse como aditivo sin más purificación, si es necesario después de mezclarlo con otros componentes del aditivo (véase más adelante).

Es una realización preferente de la presente invención que los compuestos de amonio cuaternizado tengan una pérdida de peso en un análisis termogravimétrico (TGA) a 350 °C de menos de 50 % en peso, tal como menos de 40, menos de 35, menos de 30, menos de 20 o menos de 15, tal como hasta 0 a 5 % en peso de pérdida.

Para ello, se lleva a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) de acuerdo con la norma ISO-4154. En detalle, la prueba implica un recorrido de 50° a 900 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C por minuto bajo una atmósfera de nitrógeno a un caudal de 60 ml por minuto.

B) Otros componentes aditivos

El combustible aditivado con el aditivo cuaternizado según la invención es un combustible de gasolina o, en particular, un combustible de destilado medio, especialmente un combustible diésel.

El combustible puede contener otros aditivos convencionales para mejorar la eficiencia y/o suprimir el desgaste.

En el caso de los combustibles diésel, se trata principalmente de aditivos detergentes convencionales, aceites portadores, mejoradores del flujo en frío, mejoradores de la lubricidad, inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, dehazers, agentes antiespumantes, mejoradores del número de cetano, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, agentes antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

En el caso de los combustibles de gasolina, se trata principalmente de mejoradores de la lubricidad (modificadores de la fricción), inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, dehazers, agentes antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, agentes antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

En la siguiente sección se enumeran ejemplos típicos de coadyuvantes adecuados:

B1) Aditivos para detergentes

Preferentemente, los aditivos detergentes convencionales son sustancias anfílicas que tienen al menos un radical hidrocarbonado hidrófobo con un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000 y al menos un agrupamiento polar seleccionado entre:

- 5 (Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, al menos un átomo de nitrógeno con propiedades básicas;
- (Db) Grupos nitro, posiblemente en combinación con grupos hidroxilo;
- (Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, en los que al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;
- (Dd) o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;
- 10 (De) grupos de ácidos sulfónicos o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;
- (Df) Grupos polioxi- alquileo C_2 a C_4 que están terminados por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, en los que al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato;
- (Dg) Grupos éster de ácido carboxílico;
- (Dh) grupos derivados del anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o
- 15 (Di) grupos generados por la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El residuo hidrocarbonado hidrófobo en los aditivos detergentes anteriores, que asegura una solubilidad suficiente en el combustible, tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, particularmente preferentemente de 300 a 5.000, más preferentemente de 300 a 3.000, aún más preferentemente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, especialmente de 800 a 1.500. Un radical hidrocarbonado hidrófobo típico, especialmente en combinación con los polares, son en particular los radicales polipropenilo, polibutenilo y polioisobutenilo con un peso molecular medio en número M_n de preferencia 300 a 5.000 cada uno, más preferentemente 300 a 3.000, más preferentemente 500 a 2.500, aún más preferentemente 700 a 2.500 y especialmente 800 a 1.500.

25 Los siguientes son ejemplos de los grupos anteriores de aditivos detergentes: Los aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente mono- o poliaminos polialquénicos basados en polipropeno o en polibuteno o polioisobuteno altamente reactivos (es decir, con predominio de dobles enlaces terminales) o convencionales (es decir, con predominio de dobles enlaces centrales) con $M_n = 300$ a 5000, particularmente preferentemente 500 a 2500 y especialmente 700 a 2500. % de unidades de n-buteno, mediante
30 hidroformilación y aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas tales como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilpentamina, se conocen en particular a partir del documento EP-A 244 616. Si los aditivos se producen a partir de polibuteno o polioisobuteno con predominio de dobles enlaces centrales (normalmente en posición β y γ), es adecuada la ruta de producción por cloración y posterior aminación o por oxidación del doble enlace con aire u ozono para formar el compuesto
35 carbonilo o carboxilo y posterior aminación en condiciones reductoras (hidrogenación). Para la aminación pueden utilizarse aminas como el amoníaco, las monoaminas o las poliaminas antes mencionadas. Los aditivos correspondientes a base de polipropileno se describen en particular en el documento WO-A 94/24231.

Otros aditivos especiales que contienen grupos monoamino (Da) son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de polioisobutenos con un grado medio de polimerización $P = 5$ a 100 con óxidos de nitrógeno
40 o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describe en particular en el documento WO-A 97/03946.

Otros aditivos especiales que contienen grupos monoamino (Da) son los compuestos obtenibles a partir de epóxidos de polioisobuteno por reacción con aminas y posterior deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, como se describe en particular en el documento DE-A 196 20 262.

Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo, son
45 preferiblemente productos de reacción de polioisobutenos de grado medio de polimerización $P = 5$ a 100 ó 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describe en particular en WO-A 96/03367 y en WO-A 96/03479. Estos productos de reacción son, por lo general, mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo, α,β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo, α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno). Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino
50 (Dc) son, en particular, productos de reacción de epóxidos de polioisobuteno, obtenibles a partir de polioisobuteno con $M_n = 300$ a 5000, que presentan, preferentemente, enlaces dobles predominantemente terminales, con amoníaco, mono- o poliaminas, como se describe en particular en el documento EP-A 476 485.

Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas C₂ a C₄₀ con anhídrido maleico con un peso molecular total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se convierten total o parcialmente en sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y el resto de los grupos carboxilo se hacen reaccionar con alcoholes o aminas. Tales aditivos se conocen en particular por el documento EP-A 307 815. Tales aditivos se utilizan principalmente para evitar el desgaste de los asientos de válvula y, como se describe en el documento WO-A 87/01126, pueden utilizarse ventajosamente en combinación con detergentes convencionales para combustibles, como las poli(iso)-butenaminas o las polieteraminas.

Los aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un éster alquílico de ácido sulfosuccínico, como se describe en particular en el documento EP-A 639 632. Estos aditivos se utilizan principalmente para evitar el desgaste de los asientos de las válvulas y pueden emplearse ventajosamente en combinación con detergentes convencionales para combustibles, como las poli(iso)buteno-aminas o las polieteraminas.

Los aditivos que contienen grupos polioxi-alquileo C₂-C₄ (Df) son preferentemente poliéteres o polieteraminas, que se obtienen por reacción de alcanos C₂ a C₆₀, alcanodíoles C₆ a C₃₀, mono- o di- alquilaminas C₂ a C₃₀, alquilociclohexanoles C₁ a C₃₀ o alquilfenoles C₁ a C₃₀ con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen 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 los poliéteres, estos productos también cumplen las propiedades de los aceites portadores. Ejemplos típicos son los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol y los butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Los aditivos que contienen grupos éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanos de cadena larga o polioles, en particular los que tienen una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, como se describe en particular en EN-A 38 38 918. Los ácidos alifáticos o aromáticos pueden utilizarse como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos, mientras que los representantes de cadena larga con 6 a 24 átomos de carbono, por ejemplo, son especialmente adecuados como alcoholes éster o polioles. Los representantes típicos de los ésteres son los adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitados de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol e isotridecanol. Estos productos también cumplen las propiedades de los aceites portadores.

Los aditivos derivados del anhídrido succínico que contienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido (Dh) son preferentemente los derivados correspondientes del anhídrido succínico sustituido con alquilo o alqueno y en particular los derivados correspondientes del anhídrido succínico poliisobutenilo, que se obtienen haciendo reaccionar poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = preferentemente 300 a 5000, más preferentemente 300 a 3000, más preferentemente 500 a 2500, aún más preferentemente 700 a 2500 y en particular 800 a 1500, con anhídrido maleico por vía térmica en una reacción ene o a través del poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, amidas ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di- o poliaminas, que tienen grupos amina libres además de la función amida, derivados del ácido succínico con una función ácida y una función amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas que también tienen grupos amina libres además de la función imida, o diimidas que se forman por la reacción de di- o poliaminas con dos derivados del ácido succínico. Sin embargo, en presencia de agrupaciones imido D(h), el aditivo detergente adicional en el sentido de la presente invención sólo se utiliza hasta un máximo del 100 % de la cantidad en peso de compuestos con estructura de betaína. Tales aditivos de combustible son generalmente conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferentemente, se trata de los productos de reacción de los ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alqueno o sus derivados con aminas y, de manera particularmente preferente, de los productos de reacción de los ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o sus derivados con aminas. Son especialmente interesantes los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquilenaminas) como, por ejemplo, la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilentetrapentamina, la pentaetilhexamina y la hexaetilheptamina, que tienen una estructura de imida.

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 poliisobuteno-sustituidos con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles poliisobutenil-sustituidos pueden proceder de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = 300 a 5000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" se describen en particular en el documento EP-A 831 141.

Uno o varios de los aditivos detergentes mencionados pueden añadirse al combustible en una cantidad tal que la tasa de dosificación de estos aditivos detergentes sea preferentemente de 25 a 2500 ppm en peso, en particular de 75 a 1500 ppm en peso, sobre todo de 150 a 1000 ppm en peso.

B2) Aceites portadores

Los aceites portadores utilizados pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Los aceites minerales portadores adecuados son las fracciones resultantes del procesamiento del petróleo crudo, como los aceites brightstock o de base con viscosidades como las de la clase SN 500 a 2000, pero también los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos parafínicos y los alcoxicanolos. También es útil una fracción conocida como "aceite de hidrocrackeo", que se produce durante el refinado del aceite mineral (destilado cortado al vacío con un intervalo de ebullición de unos 360 a 500 °C, disponible a partir de aceite mineral natural catalíticamente hidrogenado e isomerizado a alta presión y desparafinado). También son adecuadas las mezclas de los aceites minerales portadores antes mencionados.

Ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados son poliolefinas (polialfaolefinas u olefinas poliinternas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres lanzados por alquilfenol, polieteraminas lanzadas por alquilfenol y ésteres de ácidos carboxílicos de alcanos de cadena larga.

Ejemplos de poliolefinas adecuadas son polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, especialmente los basados en polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

Ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados son preferentemente compuestos que contienen grupos polioxi-alkileno C_2 a C_4 , que se obtienen por reacción de alcoholes C_2 a C_{60} , alcanodíoles C_6 a C_{30} , mono- o di-alkilaminas C_2 a C_{30} , alquiciclohexanolos C_1 a C_{30} o alquilfenoles C_1 a C_{30} con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416. Por ejemplo, las poli- C_2 - a C_6 -aminas de óxido de alquileño o sus derivados funcionales pueden utilizarse como poliéter aminas. Ejemplos típicos son los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol y los butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol, así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos de alcanos de cadena larga son en particular ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanos de cadena larga o polioles, como se describe en particular en el documento EN-A 38 38 918. Los ácidos alifáticos o aromáticos pueden utilizarse como ácidos mono-, di- o tricarbónicos, mientras que los representantes de cadena larga con 6 a 24 átomos de carbono, por ejemplo, son especialmente adecuados como alcoholes éster o polioles. Los representantes típicos de los ésteres son los adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol e isotridecanol, por ejemplo, ftalato de di-(n- isotridecilo).

Otros sistemas de aceite portador adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EN-A 38 26 608, EN-A 41 42 241, EN-A 43 09 074, EP-A 452 328 y EP-A 548 617.

Ejemplos de aceites portadores sintéticos particularmente adecuados son poliéteres lanzados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, preferentemente aproximadamente 5 a 30, particularmente preferentemente 10 a 30 y especialmente 15 a 30 unidades de óxido de C_3 - a C_6 -alkileno, por ejemplo, óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de isobutileno o mezclas de los mismos, por molécula de alcohol. por ejemplo, unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de isobutileno o mezclas de ellas, por molécula de alcohol. Ejemplos no limitativos de alcoholes de partida adecuados son los alcanos de cadena larga o los fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, donde el radical alquilo de cadena larga representa en particular un radical alquilo C_6 a C_{18} de cadena lineal o ramificada. Ejemplos particulares son el tridecanol y el nonilfenol. Los poliéteres lanzados por alcohol particularmente preferentes son los productos de reacción (productos de polieterificación) de alifáticos monohídricos C_6 - a C_{18} -alcoholes con óxidos de alquileño C_3 a C_6 . Ejemplos de alcoholes alifáticos monohídricos C_6 - C_{18} son el hexanol, el heptanol, el octanol, el 2-etilhexanol, el alcohol nonílico, el decanol, el 3-propilheptanol, el undecanol, el dodecanol, el tridecanol, el tetradecanol, el pentadecanol, el hexadecanol, el octadecanol y sus isómeros constitucionales y posicionales. Los alcoholes pueden utilizarse tanto en forma de isómeros puros como en forma de mezclas técnicas. Un alcohol especialmente favorecido es el tridecanol. Ejemplos de óxidos de alquileño C_3 a C_6 son el óxido de propileno, como el óxido de 1,2-propileno, el óxido de butileno, como el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno, el óxido de isobutileno o el tetrahidrofurano, el óxido de pentileno y el óxido de hexileno. Se prefieren especialmente los óxidos de C_3 - a C_4 -alkileno, es decir, el óxido de propileno, como el óxido de 1,2-propileno, y el óxido de butileno, como el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno y el óxido de isobutileno. En particular, se utiliza óxido de butileno.

Otros aceites portadores sintéticos adecuados son los alquilfenoles alcoxilados, como se describe en EN-A 10 102 913.

Los aceites portadores especiales son aceites portadores sintéticos, siendo particularmente preferentes los poliéteres lanzados por alcohol descritos anteriormente.

El aceite portador o la mezcla de diferentes aceites portadores se añade al combustible en una cantidad de preferentemente 1 a 1000 ppm en peso, particularmente preferentemente 10 a 500 ppm en peso y especialmente 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejorador de flujo en frío

Los mejoradores de flujo en frío adecuados son, en principio, todos los compuestos orgánicos capaces de mejorar el comportamiento de flujo de combustibles destilados medios o combustibles diésel a bajas temperaturas. Es aconsejable que tengan suficiente solubilidad en aceite. En particular, los mejoradores de flujo del destilado medio (MDFI) que se utilizan normalmente para los destilados medios de origen fósil, es decir, los combustibles diésel minerales convencionales, son adecuados para este fin. Sin embargo, también pueden utilizarse compuestos orgánicos que, cuando se emplean en gasóleos convencionales, tienen algunas o la mayoría de las propiedades de un aditivo antisedimentación de cera ("WASA"). También pueden actuar parcial o principalmente como nucleadores. Sin embargo, también pueden utilizarse mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como nucleadores.

Típicamente, el mejorador de flujo en frío se selecciona entre:

- (K1) Copolímeros de una olefina C_2 a C_{40} con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;
- (K2) polímeros de peine;
- (K3) Polioialquilenos;
- (K4) compuestos nitrogenados polares;
- (K5) ácidos sulfocarboxílicos o sulfónicos o sus derivados; y
- (K6) Ésteres del ácido poli(met)acrílico.

Pueden utilizarse mezclas de diferentes representantes de una de las clases respectivas (K1) a (K6), así como mezclas de representantes de diferentes clases (K1) a (K6).

Los monómeros de olefina C_2 a C_{40} adecuados para los copolímeros de la clase (K1) son, por ejemplo, aquellos con 2 a 20, en particular 2 a 10 átomos de carbono y con 1 a 3, preferentemente con 1 o 2, en particular con un doble enlace carbono-carbono. En este último caso, el doble enlace carbono-carbono puede ser terminal (α -olefinas) o interno. Sin embargo, se prefieren las α -olefinas, especialmente las α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y, sobre todo, etileno.

En los copolímeros de la clase (K1), el al menos otro monómero etilénicamente insaturado se selecciona preferentemente entre ésteres de alqueno de ácido carboxílico, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

Si también se polimerizan otras olefinas, se trata preferentemente de monómeros base de olefina de peso molecular más elevado que los monómeros base de olefina C_2 a C_{40} mencionados anteriormente. Si, por ejemplo, se utiliza etileno o propeno como monómero base de olefina, las α -olefinas C_{10} a C_{40} son particularmente adecuadas como olefinas adicionales. En la mayoría de los casos, sólo se polimerizan otras olefinas si también se utilizan monómeros con funciones de éster de ácido carboxílico.

Ésteres de ácido (me)acrílico adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido (me)acrílico con alcoholes C_1 a C_{20} , en particular alcoholes C_1 a C_{10} , especialmente con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, isobutanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, así como sus isómeros estructurales.

Los ésteres de alqueno de ácido carboxílico adecuados son, por ejemplo, ésteres de alqueno C_2 a C_{14} , por ejemplo los ésteres de vinilo y propenilo, de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical hidrocarbonado puede ser lineal o ramificado. Se favorecen los ésteres vinílicos. Entre los ácidos carboxílicos con un radical hidrocarbonado ramificado, se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α respecto al grupo carboxilo, siendo el átomo de carbono α particularmente preferente terciario, es decir, el ácido carboxílico es un ácido denominado neocarboxílico. Sin embargo, es preferente que el residuo hidrocarbonado del ácido carboxílico sea lineal.

Ejemplos de ésteres de alqueno de ácido carboxílico adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, ésteres de vinilo de ácido neopentanoico, ésteres de vinilo de ácido hexanoico, ésteres de vinilo de ácido neononanoico, ésteres de vinilo de ácido neodecanoico y los ésteres de propenilo correspondientes, siendo preferentes los ésteres de vinilo. Un éster alquénico de ácido carboxílico particularmente preferente es el acetato de vinilo; los copolímeros resultantes típicos del grupo (K1) son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA") más utilizados. En la WO 99/29748 se describen copolímeros de etilvinilacetato particularmente ventajosos y su producción.

También son copolímeros adecuados de la clase (K1) los que contienen dos o más ésteres alquénicos de ácido carboxílico diferentes polimerizados en un polímero, en los que éstos difieren en la función alqueno y/o en el grupo ácido carboxílico. También son adecuados los copolímeros que contienen al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico polimerizado además del éster o ésteres alquénicos de ácido carboxílico.

También terpolímeros de una α -olefina C_2 a C_{40} , un éster alquílico C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado que tenga de 3 a 15 átomos de carbono y un éster alquénico C_2 - a C_{14} de un ácido monocarboxílico saturado que tenga de 2 a 21 átomos de carbono también son adecuados como copolímeros de la clase (K1). Tales terpolímeros se describen en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero típico de este tipo se compone de etileno, éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico y acetato de vinilo.

El al menos uno o los otros monómeros etilénicamente insaturados se polimerizan en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad preferentemente del 1 al 50% en peso, en particular del 10 al 45% en peso y sobre todo del 20 al 40% en peso, en base al copolímero total. Por consiguiente, la proporción principal en peso de las unidades monoméricas en los copolímeros de la clase (K1) procede generalmente de las olefinas C_2 a C_{40} base.

Los copolímeros de la clase (K1) tienen preferentemente un peso molecular medio en número M_n de 1000 a 20.000, particularmente preferentemente de 1000 a 10.000 y especialmente de 1000 a 8000.

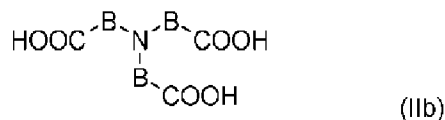
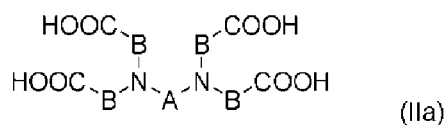
Los polímeros en peine típicos del componente (K2) pueden obtenerse, por ejemplo, por copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo con una α -olefina o un éster insaturado como el acetato de vinilo, y posterior esterificación de la función anhídrido o ácido con un alcohol que tenga al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros en peine adecuados son los copolímeros de α -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo los copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o los copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros en peine adecuados también pueden ser polifumaratos o polimaleinatos. Los homopolímeros y copolímeros de éteres de vinilo también son polímeros de peine adecuados. Los polímeros en peine adecuados como componentes de la clase (K2) incluyen, por ejemplo, los descritos en WO 2004/035715 y en "Polímeros en peine." Structure and Properties", N. A. Platé y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas las mezclas de polímeros de peine.

Los polioxialquilenos adecuados como componentes de la clase (K3) son, por ejemplo, ésteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno mezclados y mezclas de los mismos. Preferentemente, estos compuestos de polioxialquileno contienen al menos uno, preferentemente al menos dos grupos alquilo lineales con 10 a 30 átomos de carbono cada uno y un grupo polioxialquileno con un peso molecular medio en número de hasta 5000. Tales compuestos de polioxialquileno se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 061 895 y US 4 491 455. Los compuestos especiales de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular medio de 100 a 5000. También son adecuados los mono- y diésteres polioxialquilénicos de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, como el ácido esteárico o el ácido behénico.

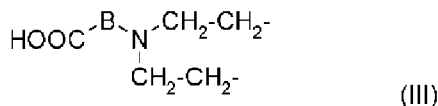
Los compuestos nitrogenados polares adecuados como componentes de la clase (K4) pueden ser tanto de naturaleza iónica como no iónica y preferentemente tienen al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general $>NR^7$, en la que R^7 representa un radical de hidrocarburo C_8 a C_{40} . Los sustituyentes nitrogenados también pueden estar cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Ejemplos de tales compuestos nitrogenados son las sales de amonio y/o amidas que se obtienen haciendo reaccionar al menos una amina sustituida con al menos un radical hidrocarbonado con un ácido carboxílico que tenga de 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado del mismo. Preferentemente, las aminas contienen al menos un radical alquilo C_8 a C_{40} lineal. Las aminas primarias adecuadas para producir los compuestos nitrogenados polares mencionados son, por ejemplo, la octilamina, la nonilamina, la decilamina, la undecilamina, la dodecilamina, la tetradecilamina y los homólogos lineales superiores; las aminas secundarias adecuadas para este fin son, por ejemplo, la dioctadecilamina y la metilbehenilamina. También son adecuadas para este fin las mezclas de aminas, en particular las mezclas de aminas accesibles industrialmente, como las aminas grasas o las tallaminas hidrogenadas, tal como se describen, por ejemplo, en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 6ª edición, en el capítulo "Aminas, alifáticas". Los ácidos adecuados para la reacción incluyen el ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, el ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, el ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, el ácido naftaleno dicarboxílico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico y los ácidos succínicos sustituidos con radicales hidrocarbonados de cadena larga.

En particular, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite de poli(C_2 - a C_{20} -ácidos carboxílicos) que contiene al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. Los poli(C_2 - a C_{20} -ácidos carboxílicos) en los que se basa este producto de reacción y que tienen al menos un grupo amino terciario contienen preferentemente al menos 3 grupos carboxilo, en particular de 3 a 12, sobre todo de 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos tienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular las unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están convenientemente unidas a los ácidos policarboxílicos, normalmente a través de uno o más átomos de carbono y/o nitrógeno. Preferentemente, están unidos a átomos terciarios de nitrógeno que, en el caso de varios átomos de nitrógeno, están conectados mediante cadenas de hidrocarburos.

Preferentemente, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite a base de poli(ácidos carboxílicos C_2 a C_{20} que tienen al menos un grupo amino terciario) de fórmula general IIa o IIb.



en la que la variable A es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada C₂- a C₆ la agrupación de fórmula III.



y la variable B denota un grupo C₁- a C₁₉-alquileo. Los compuestos de la fórmula general IIa y IIb tienen en particular las propiedades de un WASA.

Además, el producto de reacción soluble en aceite preferente del componente (K4), en particular el de la fórmula general IIa o IIb, es una amida, una sal de amidamonio o una sal de amonio en la que ninguno, uno o más grupos de ácido carboxílico se convierten en grupos amida.

Los grupos alquileo C₂ a C₆ de cadena lineal o ramificada de la variable 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 de 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

Los grupos alquileo C₁ a C₁₉ de la variable 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 de 1 a 10, en particular de 1 a 4 átomos de carbono.

Las aminas primarias y secundarias como socios de reacción de los ácidos policarboxílicos para formar el componente (K4) suelen ser monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden seleccionarse entre una variedad de aminas que llevan residuos de hidrocarburos, que pueden estar enlazados entre sí.

Estas aminas subyacentes a los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) suelen ser aminas secundarias y tienen la fórmula general HN(R⁸)₂, en la que las dos variables R⁸ independientemente una de otra denotan cada una radicales alquilo C₁₀ a C₃₀ de cadena lineal o ramificada, en particular radicales alquilo C₁₄ a C₂₄. Estos radicales alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena lineal o sólo ligeramente ramificados. Por regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan de ácidos grasos naturales o de sus derivados en lo que respecta a sus residuos alquílicos de cadena más larga. Preferentemente, los dos residuos R⁸ son iguales.

Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas a los ácidos policarboxílicos mediante estructuras amidas o en forma de sales de amonio, y sólo una parte puede estar presente como estructuras amidas y otra parte como sales de amonio. Preferentemente, sólo están presentes unos pocos o ningún grupo ácido libre. Preferentemente, los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) están completamente presentes en forma de estructuras amidas.

Ejemplos típicos de tales componentes (K4) son productos de reacción de ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético o ácido propilen-1,2-diaminotetraacético, cada uno con 0,5 a 1,5 mol por grupo carboxilo, en particular 0,8 a 1,2 mol por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitina, dicocos amina grasa, distearylamina, dibehenilamina o en particular ditalg amina grasa. Un componente particularmente preferente (K4) es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de amina grasa ditalg hidrogenada.

Otros ejemplos típicos del componente (K4) son 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 ditalg amina grasa, donde esta última puede estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alquenilspirobis lactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo ditalgfettamina y/o sebo fettamina, donde estas dos últimas pueden estar hidrogenadas o no hidrogenadas.

Otros tipos estructurales típicos para el componente de la clase (K4) son compuestos cíclicos con grupos amino terciarios o condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga con polímeros que contienen ácido carboxílico, como se describe en el documento WO 93/18115.

Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados adecuados como mejoradores de la fluidez en frío del componente de la clase (K5) son, por ejemplo, las amidas de ácido carboxílico solubles en aceite y los ésteres de ácido carboxílico del ácido ortosulfobenzoico, en los que la función de ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes de amonio sustituidos por alquilo, como se describe en el documento EP-A 261 957.

- 5 Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como mejoradores de la fluidez en frío de la clase de componentes (K6) son tanto homopolímeros como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren los copolímeros de al menos dos ésteres diferentes de ácido (met)acrílico que difieren con respecto al alcohol condensado. Si es necesario, el copolímero también contiene otro monómero olefinicamente insaturado polimerizado en él. El peso molecular medio en peso del polímero es preferentemente de 50.000 a 500.000. Un
10 polímero particularmente preferente es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de C₁₄- y C₁₅-alcoholes saturados, en el que los grupos ácidos se neutralizan con tallamina hidrogenada. Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/44857.

- El mejorador de flujo en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de flujo en frío se añade al combustible destilado medio o al combustible diésel en una cantidad total de preferentemente 10 a 5000 ppm en peso, particularmente
15 preferentemente 20 a 2000 ppm en peso, más preferentemente 50 a 1000 ppm en peso y en particular 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo 200 a 500 ppm en peso.

B4) Mejorador de la lubricidad

- Los mejoradores de lubricidad o modificadores de fricción adecuados suelen basarse en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Ejemplos típicos son el ácido graso de tall oil, descrito por ejemplo en WO 98/004656, y el
20 monooleato de glicerol. Los productos de reacción descritos en US 6 743 266 B2 a partir de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas también son adecuados como tales mejoradores de lubricidad.

B5) Inhibidores de corrosión

- Inhibidores de corrosión adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido succínico, especialmente con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, etanolaminas
25 sustituidas y productos comercializados bajo el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Afton Corporation).

B6) Desemulsionantes

- Desemulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de sulfonatos de fenol y naftaleno sustituidos con alquil y las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos grasos, así como
30 compuestos neutros como alcoxilatos de alcohol, p. ej. etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo etoxilato de terc-butilfenol o etoxilato de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), por ejemplo también en forma de copolímeros en bloque de OE/PO, polietileniminas o polisiloxanos.

B7) Desnebulizadores

- Desnebulizadores adecuados son, por ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como los productos disponibles bajo el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).
35

B8) Antiespumante

- Agentes antiespumantes adecuados son, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter, como los productos disponibles bajo el nombre comercial TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL
40 (Rhône Poulenc).

B9) Mejorador del índice de cetano

Los mejoradores del número de cetano adecuados son, por ejemplo, nitratos alifáticos tales como nitrato de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo, así como peróxidos tales como peróxido de di-terc-butilo.

B10) Antioxidantes

- Antioxidantes adecuados son, por ejemplo, fenoles sustituidos tales como 2,6-di-terc-butilfenol y 6-di-terc-butil-3-metilfenol así como fenilendiaminas tales como N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.
45

B11) Desactivadores metálicos

Los desactivadores metálicos adecuados son, por ejemplo, derivados del ácido salicílico como la N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina.

- 50 **B12) Disolvente**

Los disolventes adecuados incluyen disolventes orgánicos no polares tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "white spirit" y productos comercializados bajo los nombres comerciales SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes tales como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol. Estos disolventes suelen acabar en el gasóleo
5 junto con los aditivos y coadyuvantes antes mencionados, a los que pretenden disolver o diluir para una mejor manipulación.

B13) Aditivos contra depósitos en inyectores

Es una realización preferente adicional combinar los compuestos según la invención con otros aditivos contra depósitos internos y externos en inyectores en motores diésel.

10 Preferentemente, pueden ser copolímeros de ácido carboxílico polimerizables con olefina, en los que el copolímero contiene al menos un grupo lateral de ácido carboxílico libre, o un compuesto de nitrógeno cuaternizado con epóxido en presencia de un copolímero de ácido carboxílico polimerizable con olefina, en los que el copolímero contiene al menos un grupo lateral de ácido carboxílico libre, en los que el ácido carboxílico polimerizable es un ácido mono o policarboxílico polimerizable.

15 Además, puede tratarse de copolímeros, de productos de reacción que contengan copolímeros o de una fracción parcial de los mismos que contenga copolímeros, en los que el copolímero puede obtenerse mediante

(1) Copolimerización de a) al menos un anhídrido de ácido policarboxílico polimerizable etilénicamente insaturado con b) al menos una olefina polimerizable;

20 (2) posterior derivatización del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial o completa de los residuos anhídridos del copolímero de la etapa (1) con agua, al menos un compuesto hidroxilo, al menos una amina primaria o secundaria; o mezclas de los mismos, para formar un derivado del copolímero que contenga un grupo carboxilo; y opcionalmente

(3) Cuaternización de un compuesto de nitrógeno cuaternizable (en particular terciario) con un epóxido y el derivado copolímero de la etapa (2).

25 Además, puede tratarse de copolímeros, de productos de reacción que contengan copolímeros o de una fracción parcial de los mismos que contenga copolímeros, en los que el copolímero se puede obtener mediante

(1) Copolimerización de

a) al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico etilénicamente insaturado y polimerizable con

30 b) al menos una olefina polimerizable;

(2) posterior derivatización del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial de los radicales carboxilo del copolímero con al menos un compuesto hidroxilo, al menos una amina primaria o secundaria; o mezclas de los mismos, para formar un derivado del copolímero con un contenido reducido de grupos carboxilo libres; y opcionalmente

35 (3) Cuaternización de un compuesto de nitrógeno cuaternizable con un epóxido y el derivado copolimérico de la etapa (2).

Además, puede tratarse de copolímeros, de productos de reacción que contengan copolímeros o de una fracción parcial de los mismos que contenga copolímeros, en los que el copolímero se puede obtener mediante

(1) Copolimerización de

40 a) al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico etilénicamente insaturado y polimerizable con

b) al menos una olefina polimerizable y opcionalmente

(2) Cuaternización de un compuesto de nitrógeno cuaternizable con un epóxido y el producto de hidrólisis de la etapa (1);

45 Dichos compuestos copolímeros se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP número 14152991.7 del presente solicitante.

C) Combustibles

El aditivo según la invención es excelentemente adecuado como aditivo de combustible y en principio puede utilizarse en cualquier combustible. Tiene toda una serie de efectos beneficiosos en el funcionamiento de los

motores de combustión con combustibles. El aditivo cuaternizado según la invención se utiliza preferentemente en combustibles destilados medios, en particular en combustibles diésel.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a combustibles, en particular combustibles de destilado medio, con un contenido del aditivo cuaternizado según la invención que es eficaz como aditivo para conseguir efectos ventajosos en el funcionamiento de motores de combustión interna, por ejemplo motores diésel, en particular motores diésel de inyección directa, en particular motores diésel con sistemas de inyección common-rail. Este contenido efectivo (tasa de dosificación) es generalmente de 10 a 5000 ppm en peso, preferentemente de 20 a 1500 ppm en peso, en particular de 25 a 1000 ppm en peso, especialmente de 30 a 750 ppm en peso, en cada caso en base a la cantidad total de combustible.

Los combustibles de destilación media, como los combustibles diésel o los aceites de calefacción, son preferentemente refinados de petróleo, que suelen tener un intervalo de ebullición de 100 a 400°C. Se trata, en su mayoría, de destilados con un punto de 95% de hasta 360°C o incluso más. No obstante, también puede tratarse del denominado "gasóleo ultra bajo en azufre" o "gasóleo de ciudad", caracterizado por un punto 95% de 345°C como máximo y un contenido máximo de azufre del 0,005% en peso, por ejemplo, o por un punto 95% de 285°C y un contenido máximo de azufre del 0,001% en peso, por ejemplo. Además de los combustibles destilados intermedios minerales o gasóleos disponibles a través del refinado, también son adecuados los combustibles que pueden obtenerse a través de la gasificación del carbón o la licuefacción del gas ["combustibles de gas a líquido" (GTL)] o a través de la licuefacción de la biomasa ["combustibles de biomasa a líquido" (BTL)]. También son adecuadas las mezclas de los combustibles destilados medios o gasóleos antes mencionados con combustibles regenerativos como el biodiésel o el bioetanol. También son concebibles los aceites vegetales hidrogenados (HVO) o el aceite de cocina usado (UKO).

Las cualidades de los aceites de calefacción y los combustibles diésel se definen con más detalle en las normas DIN 51603 y EN 590, por ejemplo (véase también la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5ª edición, volumen A12, págs. 617 y siguientes).

Además de su uso en los combustibles destilados medios de origen fósil, vegetal o animal mencionados anteriormente, que son esencialmente mezclas de hidrocarburos, el aditivo cuaternizado según la invención también puede utilizarse en mezclas de dichos destilados medios con aceites biocombustibles (biodiésel). Tales mezclas también están cubiertas por el término "combustible de destilado medio" en el sentido de la presente invención. Están disponibles comercialmente y suelen contener los aceites de biocombustible en cantidades subordinadas, normalmente en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, basándose en la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite de biocombustible.

Los aceites biocombustibles se basan generalmente en ésteres de ácidos grasos, preferentemente esencialmente en ésteres alquílicos de ácidos grasos derivados de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres alquílicos se entienden generalmente los ésteres alquílicos inferiores, en particular los ésteres alquílicos de C₁- a C₄, que se obtienen por transesterificación de los glicéridos, en particular los triglicéridos, presentes en los aceites y/o grasas vegetales y/o animales utilizando alcoholes inferiores, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Los ésteres alquílicos inferiores típicos basados en aceites y/o grasas vegetales y/o animales que se utilizan como aceite biocombustible o sus componentes son, por ejemplo, el éster metílico de girasol, el éster metílico de aceite de palma ("PME"), el éster metílico de aceite de soja ("SME") y, en particular, el éster metílico de aceite de colza ("RME"). También son concebibles los aceites vegetales hidrogenados (HVO) o el aceite de cocina usado (UKO).

Los combustibles de destilado medio o gasóleos son particularmente preferentes los que tienen un bajo contenido de azufre, es decir, con un contenido de azufre inferior al 0,05% en peso, preferentemente inferior al 0,02% en peso, en particular inferior al 0,005% en peso y especialmente inferior al 0,001% en peso de azufre.

Pueden considerarse todas las composiciones de combustible de gasolina disponibles comercialmente. Un ejemplo típico es el combustible base estándar Eurosuper según la norma EN 228. Además, las composiciones de combustible de gasolina de la especificación según WO 00/47698 también son posibles campos de aplicación de la presente invención.

El aditivo cuaternizado según la invención es particularmente adecuado como aditivo de combustible en composiciones de combustible, especialmente en combustibles diésel, para superar los problemas descritos anteriormente en motores diésel de inyección directa, especialmente aquellos con sistemas de inyección de rail común.

Los aditivos preferentes en tales combustibles son las clases de compuestos especiales (A) y (C) enumeradas a continuación:

Los aditivos preferentes (A) son compuestos derivados del anhídrido succínico con radicales hidrocarbonados de cadena larga con generalmente de 15 a 700, especialmente de 30 a 200 átomos de carbono. Estos compuestos pueden tener otros grupos funcionales, que se seleccionan preferentemente entre grupos hidroxilo, amino, amido y/o imido. Los aditivos preferentes son los derivados correspondientes del anhídrido polialquénil succínico, que pueden

5 obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar polialquenos con anhídrido maleico por medios térmicos o a través de los hidrocarburos clorados. El peso molecular medio en número de los radicales hidrocarbonados de cadena larga se sitúa preferentemente en un intervalo de 200 a 10.000 aproximadamente, especialmente de 400 a 5000, de 600 a 3000 y de 650 a 2000. Preferentemente, estos residuos de hidrocarburos de cadena larga se derivan de poliiisobutenos convencionales y, en particular, de los poliiisobutenos reactivos antes mencionados. Son especialmente interesantes como aditivos (A) los derivados de anhídridos polialquénil succínicos con amoníaco, monoaminas, poliaminas, monoalcoholes y polioles. Las poliaminas preferentes para la derivatización son la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilenpentamina, la propilendiamina, etc. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes monohídricos como etanol, alcohol alílico, dodecanol y alcohol bencílico, alcoholes polihídricos como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, manitol y sorbitol.

Los derivados de anhídrido succínico (A) adecuados como aditivos se encuentran por ejemplo en los documentos US 3 522 179, US 4 234 435, US 4 849 572, US 4 904 401, US 5 569 644 y US 6 165 235, a los que aquí se hace referencia en su totalidad.

15 Los aditivos preferentes (C) son los aductos de Mannich. En principio, dichos aductos se obtienen por reacción de Mannich de compuestos hidroxilos aromáticos, en particular fenol y derivados fenólicos, con aldehídos y mono- o poliaminas. Preferentemente, se trata de los productos de reacción de fenoles poliisobuteno-sustituidos con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dimetilaminopropilamina, etc. Los aductos de Mannich adecuados y los procedimientos para su preparación se describen, por ejemplo, en US 5 876 468, EP-A 831 141, EP-A 1 233 990 y EP-A 1 226 188, a los que se hace referencia íntegramente en el presente documento.

Los aditivos (A) y (C) y, en su caso, otros aditivos mencionados anteriormente pueden utilizarse normalmente cada uno en cantidades de 0,0001 a 1% en peso, preferentemente de 0,001 a 0,6% en peso y en particular de 0,0015 a 0,4% en peso, basándose en la cantidad total de la composición de combustible.

25 La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a las siguientes realizaciones. En particular, los procedimientos de ensayo mencionados a continuación forman parte de la divulgación general de la solicitud y no se limitan a las realizaciones específicas.

Parte experimental:

A. Procedimientos generales de ensayo

30 Prueba del motor

1. Prueba XUD9 - Determinación de la restricción de caudal

La aplicación se lleva a cabo de conformidad con las disposiciones estándar de la CCA F-23-1-01.

2. Ensayo DW10 - Determinación de la pérdida de potencia debida a depósitos en los inyectores del motor diesel common rail

35 2.1. DW10- KC - Prueba de mantenimiento de la limpieza

La prueba de mantenimiento de la limpieza se basa en el procedimiento de prueba CEC F-098-08 Edición 5. Se utilizan la misma configuración de ensayo y el mismo tipo de motor (PEUGEOT DW10) que en el procedimiento CEC.

Cambios y características especiales:

40 En las pruebas se utilizaron inyectores limpios. El tiempo de limpieza en el baño ultrasónico en agua a 60°C + 10% de Superdecontamina (Intersciences, Bruselas) fue de 4 horas.

Tiempos de ejecución de las pruebas:

Salvo que se indique lo contrario, el período de prueba fue de 12 horas sin fases de parada. El ciclo de prueba de una hora del CEC F-098-08 mostrado en la Figura 1 se ejecutó 12 veces.

45 Determinación del rendimiento (salvo que se especifique lo contrario):

La potencia inicial P_{0,KC} [kW] se calcula a partir del par medido a 4000 rpm a plena carga directamente después del arranque de prueba y el calentamiento del motor. El procedimiento se describe en la edición 5 del procedimiento de ensayo (CEC F-98-08). Se utiliza la misma configuración de prueba y el mismo tipo de motor PEUGEOT DW10.

La potencia final (Pend,KC) se calcula en el paso 12. ciclo en la fase 12 (véase el cuadro, Figura 2). También en este caso, el punto de funcionamiento es de 4.000 rpm a plena carga. Pend,KC [kW] se calcula a partir del par medido.

La pérdida de potencia en la prueba KC se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Pérdida de potencia, KC [\%]} = \left(1 - \frac{P_{\text{end,KC}}}{P_{0,KC}} \right) * 100$$

2.2. DW10-Ensuciamiento - Limpieza-(DU-CU)

La prueba DU-CU se basa en el procedimiento de prueba CEC F-098-08 Edición 5. El procedimiento se describe en la edición 5 del procedimiento de ensayo (CEC F-98-08). Se utiliza la misma configuración de prueba y el mismo tipo de motor PEUGEOT DW10.

La prueba DU - CU consta de dos pruebas individuales que se realizan una tras otra. La primera prueba se utiliza para la formación de depósitos (DU), la segunda para la eliminación de depósitos (CU). La pérdida de potencia (powerloss) se determina después de la DU. Al final de la corrida DU, el motor no se pone en funcionamiento durante al menos 8 horas y se enfría a temperatura ambiente. A continuación, se arranca la CU con el combustible de la CU sin desmontar ni limpiar los inyectores. Lo ideal es que los depósitos y la pérdida de potencia disminuyan en el transcurso de la prueba CU.

Cambios y características especiales:

Se instalaron inyectores limpios en el motor antes de cada prueba DU. El tiempo de limpieza en el baño ultrasónico a 60°C de agua + 10% de Superdecontamina (Intersciences, Bruselas) fue de 4 horas.

Tiempos de ejecución de las pruebas (salvo que se indique lo contrario):

El período de prueba fue de 4,28 horas para el DU y de 8h o 12h para el CU. El motor funcionó en las pruebas DU y CU sin fases de parada.

El ciclo de prueba de una hora de CEC F-098-08 mostrado en la Figura 1 se ejecutó 12 veces.

Se utilizó un procedimiento acelerado para algunos intentos de DU. En lugar de utilizar un ciclo de prueba del CEC F-098-08, el motor se hizo funcionar a plena carga a 4.000 rpm con una mayor cantidad de Zn (3 ppm en lugar de 1ppm en el procedimiento CEC F-098-08).

Determinación del rendimiento:

La potencia inicial P0,du [kW] se calcula a partir del par medido a 4000 rpm a plena carga directamente después del arranque de prueba y el calentamiento del motor. El procedimiento también se describe en el número 5 del procedimiento de ensayo.

La potencia final (Pend,du) se calcula en el 12º paso. ciclo en la etapa 12 (véase el cuadro anterior). También en este caso, el punto de funcionamiento es de 4.000 rpm a plena carga. Pend,du [kW] se calcula a partir del par medido.

La pérdida de potencia en la DU se calcula como sigue

$$\text{Pérdida de potencia, du [\%]} = \left(1 - \frac{P_{\text{end,du}}}{P_{0,du}} \right) * 100$$

Limpieza

La potencia inicial P0,cu [kW] se calcula a partir del par medido a 4000 rpm a plena carga directamente después del arranque de prueba y del calentamiento del motor en la CU. El procedimiento también se describe en el número 5 del procedimiento de ensayo.

La potencia final (pend,cu) se calcula en el paso 12. ciclo en la etapa 12 (véase el cuadro de la figura 2). También en este caso, el punto de funcionamiento es de 4.000 rpm a plena carga. Pend,cu [kW] se calcula a partir del par medido.

La pérdida de potencia en la prueba CU se calcula de la siguiente manera (un número negativo para la pérdida de potencia en la prueba cu significa ganancia de potencia)

$$\text{Pérdida de potencia(DU,CU)}[\%] = \left(\frac{P_{en\dot{d}, du} - p_{en\dot{d}, cu}}{P_{0, du}} \right) * 100$$

El combustible utilizado fue un gasóleo comercial de Haltermann (RF-06-03). Para estimular artificialmente la formación de depósitos en los inyectores, se añadió 1 ppm de zinc en peso en forma de solución de didodecanoato de zinc.

5 3. Prueba IDID - Determinación del efecto aditivo contra los depósitos internos del inyector

La formación de depósitos en el interior del inyector se caracterizó a partir de las desviaciones de las temperaturas de los gases de escape de los cilindros a la salida de los mismos durante un arranque en frío del motor DW10.

Para favorecer la formación de depósitos, se añadieron al combustible 1 mg/l de Na en forma de sal de un ácido orgánico (naftenato sódico), 20 mg/l de ácido dodecenil succínico y 10 mg/l de agua.

10 La prueba se realiza como prueba de ensuciamiento-limpieza (DU-CU).

DU-CU se basa en el procedimiento de prueba CEC F-098-08 Edición 5.

La prueba DU - CU consta de dos pruebas individuales que se realizan una tras otra. La primera prueba se utiliza para la formación de depósitos (DU), la segunda para la eliminación de depósitos (CU).

15 Después de la corrida DU, se realiza un arranque en frío del motor tras una fase de parada de al menos ocho horas, seguida de un periodo de ralentí de 10 minutos.

20 A continuación se arranca la CU con el combustible de la CU sin desmontar ni limpiar los inyectores. Después de que la CU funcione durante más de 8 horas, se realiza un arranque en frío del motor tras una fase de parada de al menos ocho horas, seguida de un periodo de ralentí de 10 minutos. La evaluación se lleva a cabo mediante la comparación de las curvas de temperatura de los cilindros individuales después de un arranque en frío del du y el funcionamiento de la CU.

La prueba IDID indica la formación de depósitos internos en el inyector. La temperatura de los gases de escape de cada cilindro sirve de parámetro para esta prueba. En un sistema de inyectores sin IDID, las temperaturas de los gases de escape de los cilindros aumentan uniformemente. Si hay un IDID, las temperaturas de los gases de escape de los distintos cilindros no aumentan uniformemente y se desvían entre sí.

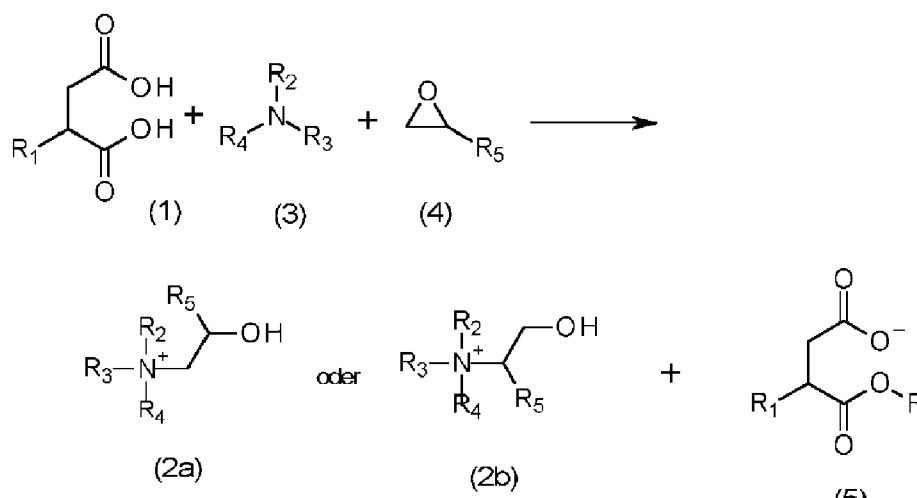
25 Los sensores de temperatura se encuentran detrás de la salida de la culata en el colector de escape. Las desviaciones significativas en las temperaturas de los cilindros individuales (por ejemplo, > 20°C) indican la presencia de depósitos internos en el inyector (IDID).

30 Las pruebas (DU y CU) se realizan con un tiempo de ejecución de 8 horas cada una. El ciclo de ensayo de una hora del CEC F-098-08 (véase la figura 3) se ejecuta 8 veces. Si las temperaturas de los cilindros individuales se desvían del valor medio de los 4 cilindros en más de 45°C, la prueba se cancela prematuramente.

Modificación y características especiales: Se instalaron inyectores limpios antes del inicio de cada prueba DU. El tiempo de limpieza en el baño ultrasónico a 60°C de agua + 10% de Superdecontamina fue de 4 horas.

B. Ejemplos de preparación:

35 Ejemplos de preparación 1 a 4: Cuaternización de aminas grasas terciarias con óxido de propileno en presencia de diversos ácidos succínicos sustituidos por hidrocarbilo



R₁ corresponde a hidrocarbilo de cadena larga; R₂, R₃ y R₄ corresponden a R_a, R_b y R_c son como se han definido anteriormente; R₅ corresponde a R_d como se ha definido anteriormente; y R representa H o es un residuo generado por esterificación con el epóxido tal como B. -CH₂CH(R₅)OH

5 a) Reactivos utilizados:

Anhídrido poliisobutileno succínico (PIBSA, Glissopal® SA, BASF):

Producido a partir de anhídrido maleico y poliisobuteno 1000 de manera conocida. A menos que se indique lo contrario, para los ejemplos de producción según la invención se utilizaron calidades con un grado de bismaleación del 10 al 20% y números de saponificación del orden de 84-95 mg KOH/g. Para producir ácido poliisobutileno succínico, se mezcló anhídrido poliisobutileno succínico con la cantidad equimolar de agua según el número de saponificación y se hidrolizó a una temperatura de 80°C. Por ejemplo, la reacción de anhídrido succínico de poliisobutileno (valor de saponificación 85,6 mg KOH/g) dio lugar a un producto de reacción con un valor ácido de 83,9 mg KOH/g después de 4 h de tiempo de reacción a 80°C. La formación de ácido poliisobutileno succínico se confirmó por espectroscopia IR (1711 cm⁻¹).

Del mismo modo, el anhídrido tetrapropenil succínico (CAS 26544-38-7) y una mezcla de i-hexadecenil/i-octadecenil anhídrido succínico (CAS 32072-96-1 y 28777-98-2) de Pentágon se hidrolizaron a los correspondientes derivados del ácido succínico.

Cocoildimetilamina: (N,N-dimetil-N-C12/14-amina, CAS 68439-70-3 o 112-18-5) con un número total de aminas de 246 mg KOH/g.

N-Metil-N,N-Ditalgfetamina: Armeen® M2HT de Akzo Nobel, CAS 61788-63-4, con un valor de amina total de 108 mg KOH/g.

Se utilizó además:

N,N-Dimetilhexadecilamina (n-C₁₆H₃₃NMe₂, CAS 112-69-6, Fa. Aldrich). Tridecylamine (ramificada; mezcla de isómeros, CAS 86089-17-0) de BASF.

N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (DMAPA, CAS 109-55-7) de BASF.

2-etilhexanol y 2-propilheptanol de BASF.

Disolvente Nafta naftalina agotada (ND): Solvesso™ 150 ND de Exxon Mobil.

b) Norma general de síntesis

En un autoclave de 2 litros, se mezcla una solución del tert. amina (1 eq. correspondiente al número total de aminas) y el derivado alquilénico del ácido succínico (1 eq. correspondiente al número de ácidos) en el disolvente indicado (2-etilhexanol, salvo indicación contraria). La cantidad de disolvente y el tamaño del lote se seleccionan de forma que el producto final tenga un contenido activo del 50% y el reactor tenga un nivel de llenado de aproximadamente el 70%. A continuación, enjuagar tres veces con N₂, ajustar una presión previa de aprox. 2 bar N₂ y aumentar la temperatura a 50°C. El óxido de alquileo especificado, si no se especifica lo contrario, óxido de propileno (2 eq.) se añade en 1 h. A continuación, se agita el reactor durante 15 h a 50°C, se enfría a 25°C, se enjuaga con N₂ y se vacía. El producto se transfiere a un reactor de doble camisa de 2 litros y el exceso de óxido de alquileo se elimina introduciendo una corriente de N₂ (10 l/h) al vacío (70 mbar) a 50°C durante 6 horas. ¹H-NMR (CDCl₃) confirma la cuaternización (δ = 3.3 ppm, singlete, R₂N(CH₃)₂ o R₃NCH₃).

c) Pruebas realizadas

Las siguientes cuaternizaciones con óxido de propileno se llevaron a cabo siguiendo las instrucciones de síntesis anteriores.

Ejemplo de producción	Terc Amina	Ácido succínico sustituido con hidrocarbilo
1	Cocoildimetilamina	Ácido poliisobutileno succínico
2	Cocoildimetilamina	Ácido tetrapropenilsuccínico
3	Cocoildimetilamina	Ácido i-hexadecenil/i-octadecenil succínico
4	N-metil-N,N-ditalgfetamina	Ácido tetrapropenilsuccínico
6	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutileno succínico
7	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutileno succínico
8	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutileno succínico
9	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutileno succínico
10	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutileno succínico
11	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutileno succínico
12	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutileno succínico
13	Cocoildimetilamina	Ácido poliisobutileno succínico
16	N,N-dimetiletanolamina*15 PO	Ácido tetrapropenilsuccínico
17	Succinimida PIBSA-DMAPA	Ácido tetrapropenilsuccínico

5 Notas sobre el ejemplo de preparación:

No. 7:	Se utilizó 2-propilheptanol como disolvente en lugar de 2-etilhexanol.
No. 8:	Como disolvente se utilizó 2-etilhexanol/nafta disolvente ND 1:1 (p/p) en lugar de 2-etilhexanol.
No. 9:	Se utilizó óxido de etileno (1,5 eq.) en lugar de óxido de propileno. Se utilizó 2-propilheptanol como disolvente en lugar de 2-etilhexanol.
No. 10:	El PIBSA utilizado (a partir de anhídrido maleico y poliisobuteno 1000) tenía un grado de bismaleación del 32% y un valor de saponificación de 112,5 mg KOH/g.
No. 11:	1,5 eq. Se utilizó óxido de propileno.
No. 12:	1,1 eq. Se utilizó óxido de propileno.
No. 13:	Se utilizó 2-propilheptanol como disolvente en lugar de 2-etilhexanol. El PIBSA utilizado (de anhídrido maleico y poliisobuteno 550) tenía un valor de saponificación de 142,5 mg KOH/g.
No. 16:	Se utilizó 2-propilheptanol como disolvente, y una polieteramina obtenida por propoxilación 15 veces de N,N-dimetiletanolamina (para la preparación, véase el ejemplo de síntesis 1 de WO 2013/064689 A1) se

	utilizó como amina.
No. 17:	Se utilizó 2-propilheptanol como disolvente, y el producto de condensación de ácido poliisobutileno succínico (PIBSA) y DMAPA como amina, véase el ejemplo de producción 1 de WO 2013/000997 A1.

Ejemplo de producción 5: Cuaternización de trimetilamina con óxido de dodeceneno en presencia de ácidos tetrapropenil succínicos

Reactivos: Óxido de dodeceno (CAS 2855-19-8) de Aldrich, trimetilamina (anhidra, CAS 75-50-3) de BASF.

- 5 Se coloca una solución de trimetilamina (47,2 g, 0,8 mol) y óxido de dodeceno (147,2 g, 0,8 mol) en 2-etilhexanol (194,4 g) en un autoclave de 2 litros inertizado con N₂. A continuación, se aumenta la temperatura a 40°C. En 1,5 horas se añade una solución de ácido tetrapropenil succínico (252,8 g, 0,8 mol) en 2-etilhexanol (252,8 g). A continuación, se agita la mezcla durante 15 horas a 40°C. Los componentes volátiles se eliminan introduciendo una corriente de N₂ a 40°C, tras lo cual se vacía el reactor. ¹H-NMR (CDCl₃) confirma la cuaternización (δ = 3,3 ppm, singlete, RN(CH₃)₃).

Ejemplo de preparación 14: Síntesis de iC₁₃NMe₂

- 15 Se añade tridecilamina (140,2 g) a temperatura ambiente y ácido fórmico (166,7 g) en 15 min mientras se agita. La mezcla de reacción se calienta a 45°C y se añade solución acuosa de formaldehído (37%; 132,7 g) con desarrollo de CO₂ en 25 min. A continuación, la mezcla se agita durante 23 horas a 80°C. Tras enfriar a temperatura ambiente, se añade ácido clorhídrico (32%; 121,5 g) mientras se agita. Agitar durante 3 horas a temperatura ambiente y eliminar el agua del rotavapor al vacío. La mezcla del producto se mezcla con 500 ml de agua y la amina se libera con una solución de hidróxido de sodio al 50%. Se extrajo dos veces con metil tert-butil eter, las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato sódico y el disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio. El producto (143,5 g) mostró un valor de amina total de 228 mg KOH/g con un 94% de tert. Amin.

Ejemplo de producción 15: Cuaternización de iC₁₃NMe₂ con óxido de propileno/ácido tetrapropenil succínico.

Según el procedimiento de síntesis general, iC₁₃NMe₂ (ejemplo de preparación 14), se hicieron reaccionar ácido tetrapropenilsuccínico y óxido de propileno en 2-propilheptanol en lugar de 2-etilhexanol.

Ejemplo comparativo 1: Ejemplo inventivo 3 de GB 2496514

- 25 El acetato de dimetiloctadecil-(2-hidroxihexil)amonio se obtiene por cuaternización de n-C₁₈H₃₇NMe₂ con óxido de hexeno/ácido acético. A diferencia de todos los ejemplos según la invención, este producto se nubla como solución al 50% en 2-etilhexanol cuando se almacena a temperatura ambiente durante un periodo de 1 semana.

Ejemplo comparativo 2: Cuaternización de cocoil dimetilamina con óxido de propileno/ácido oleico

- 30 En un autoclave de 2 litros se prepara una solución de cooil dimetilamina (1 eq.) y ácido oleico (1 eq.) en 2-etilhexanol de la misma manera que en el procedimiento de síntesis general. La cantidad de 2-etilhexanol y el tamaño del lote se seleccionan de forma que el producto final tenga un contenido activo del 50% y el reactor tenga un nivel de llenado de aproximadamente el 70%. A continuación, enjuagar tres veces con N₂, ajustar una presión previa de aprox. 2 bar N₂ y aumentar la temperatura a 50°C. Se añade óxido de propileno (2 eq.) en 1 h. A continuación, se agita el reactor durante 15 h a 50°C, se enfría a 25°C, se enjuaga con N₂ y se vacía. El producto se transfiere a un reactor de doble camisa de 2 litros y el exceso de óxido de propileno se elimina introduciendo una corriente de N₂ (10 l/h) al vacío (70 mbar) a 50°C durante 6 horas.

Ejemplo comparativo 3: Cuaternización de cocoil dimetilamina con óxido de propileno/ácido oleico

- 40 En un autoclave de 2 litros se prepara una solución de cooil dimetilamina (1 eq.) y ácido oleico (2 eq.) en 2-etilhexanol del mismo modo que en el procedimiento de síntesis general. La cantidad de 2-etilhexanol y el tamaño del lote se seleccionan de forma que el producto final tenga un contenido activo del 50% y el reactor tenga un nivel de llenado de aproximadamente el 70%. A continuación, enjuagar tres veces con N₂, ajustar una presión previa de aprox. 2 bar N₂ y aumentar la temperatura a 50°C. Se añade óxido de propileno (2 eq.) en 1 h. A continuación se agita el reactor durante 15 h a 50°C, se enfría a 25°C, se enjuaga con N₂ y se vacía. El producto se transfiere a un reactor de doble camisa de 2 litros y el exceso de óxido de propileno se elimina introduciendo una corriente de N₂ (10 l/h) al vacío (70 mbar) a 50°C durante 6 horas.

Ejemplo de análisis 1

a) Determinación del grado de cuaternización:

Los niveles de cuaternización se determinan mediante espectroscopia $^1\text{H-NMR}$. Para ello, el disolvente correspondiente se elimina con una destilación en tubo de bolas (60°C , $p = 10^{-3}$ mbar, 3 h). Para determinar el grado de cuaternización, se integra la fracción alquílica frente a las señales del producto cuaternizado $\text{RCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}'$. Los cocientes de las integrales de las señales del producto cuaternizado y los valores teóricos correspondientes multiplicados por 100% dan el grado de cuaternización. Los valores de las distintas señales se promedian. Se tiene en cuenta el disolvente residual (doblete a $\delta = 3,55$ ppm para $\text{HOCH}_2\text{CHRR}'$).

No.	Síntesis según	Grado de cuaternización [%]
1	Ejemplo comparativo 1	71
2	Ejemplo comparativo 2	59
3	Ejemplo de producción 1	99
4	Ejemplo de producción 3	92
5	Ejemplo de preparación 7	99
6	Ejemplo de producción 8	90
7	Ejemplo de preparación 11	85
8	Ejemplo comparativo 3	79

El espectro de $^1\text{H-NMR}$ del ejemplo comparativo 2 también muestra una señal a $\delta = 3,98$ ppm (dd, $J = 1,0, 6,0$ Hz), que sugiere la formación de éster. La integración de la señal muestra la formación de un 29% del producto de esterificación del ácido oleico y el óxido de propileno. Una señal en $\delta = 2,21$ ppm (s) indica que la cocoildimetilamina no ha reaccionado.

El procedimiento según la invención de cuaternización de aminas grasas terciarias con óxidos de alquileo en presencia de ácidos alquilideno succínicos proporciona sorprendentemente grados de cuaternización significativamente mayores que los ejemplos comparativos en los que se utilizan ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético o ácido oleico.

b) Termogravimetría

Para el análisis termogravimétrico, el disolvente correspondiente se eliminó usando un alambique de tubo de bola ($60-70^\circ\text{C}$, $p = 10^{-3}$ mbar, 3 h). La termogravimetría se midió de 30°C a 900°C con un aumento de temperatura de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. en una atmósfera de nitrógeno a un caudal de $60\text{mL}/\text{min}$. Se determinaron los siguientes cambios de masa (TG) a 350°C :

No	Síntesis según	Cambio de masa (TG) a 350°C
1	Ejemplo de producción 1	17%
2	Ejemplo de producción 7	34%

C. Ejemplos de aplicación:

En los siguientes ejemplos de aplicación, los aditivos se utilizan como sustancia pura (tal como se ha sintetizado en los ejemplos de producción anteriores) o en forma de paquete de aditivos.

Ejemplo de aplicación 1: Determinación del efecto de los aditivos en la formación de depósitos en las toberas de inyección de motores diesel

Prueba DW10 según CEC F-098-08

Combustible: Diesel de verano, sin aditivos de rendimiento según EN 590 B7

Primera parte: Dirty up (DU)

Contenido de Zn en el combustible: 3mg/kg,

Duración: 12 horas sin parar

Potencia (t=0 h) = 98,2 kW (al inicio de la prueba)

5 Potencia (t=12 h) = 89,9 kW (al final de la DU)

Pérdida de potencia (t = 12h) = 8,5%.

Segunda parte: Limpieza (CU)

Contenido de Zn en el combustible: 1 mg/kg,

Duración: 6 horas sin parar

10 Aditivo: 50ppm de principio activo del aditivo según el ejemplo de preparación 2

Potencia (t=0 h) = 89,2 kW (al inicio de la prueba)

Potencia (t=6 h) = 97,5 kW (al final de la UC)

En relación con el valor de potencia inicial (98,2 kW), se observa un aumento de la potencia del 90,8% al 99,3% al cabo de 6 horas.

15 Todos los datos se refieren a ppm (mg/kg) en peso, salvo indicación contraria.

Ejemplo de aplicación 2: Prueba del motor DW10 Zn (limpieza)

La prueba se llevó a cabo con un motor Peugeot DW10 utilizando el procedimiento estándar CEC F-98-08, pero con una modificación utilizando condiciones más severas en la sección de ensuciamiento y funcionando a plena carga en lugar del procedimiento CEC F-98-08. La prueba constaba de dos partes:

20 **I. Ensuciamiento:**

Las condiciones más estrictas permiten una formación significativamente más rápida de los depósitos del inyector y, por tanto, una determinación más rápida de la pérdida de potencia que en las condiciones estándar CEC F-98-08: El motor funcionó durante 4,28 h a plena carga (4000 rpm) con combustible básico según EN590 B7, sin aditivos de rendimiento, que contenía 3 mg/kg de Zn. Los resultados se resumen en el cuadro siguiente.

25 La pérdida de potencia en la DU se calcula del siguiente modo

$$\text{Pérdida de potencia}_{du} [\%] = \left(1 - \frac{P_{end, du}}{P_{0, du}} \right) * 100$$

II. Limpieza:

30 Para la prueba de limpieza, acortada a 8 h según el procedimiento CEC F-98-08 con 1 ppm de Zn en forma de solución de didodecanoato de cinc y combustible base según el combustible EN590 B7, sin aditivos de rendimiento, conteniendo aditivos según la invención, se obtuvieron los resultados resumidos en la tabla siguiente.

La pérdida de potencia en la prueba CU se calcula de la siguiente manera (un número negativo para la pérdida de potencia en la prueba CU significa ganancia de potencia)

$$\text{Pérdida de potencia}_{(DU,CU)} [\%] = \left(\frac{P_{end, du} - p_{end, cu}}{P_{0, du}} \right) * 100$$

Prueba	Adición	Potencia antes de la prueba, kW	Potencia después de la prueba, kW	Pérdida de potencia, %.

ES 3 010 369 T3

Prueba	Adición	Potencia antes de la prueba, kW	Potencia después de la prueba, kW	Pérdida de potencia, %
Ensuciamiento (proceso acelerado), carga completa	3 ppm Zn	98,3	92,9	5,5
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado según CEC F-98-08	Muestra de 1 ppm de Zn y 33 ppm según el ejemplo de preparación 1	93,0	96,4	-3,6
Ensuciamiento (proceso acelerado), carga completa	3 ppm Zn	94,8	90,5	4,5
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado según CEC F-98-08	Muestra de 1 ppm de Zn y 48 ppm según el ejemplo de preparación 7	90,0	93,3	-3,0
Ensuciamiento (proceso acelerado), carga completa	3 ppm de Zn	94,7	90,8	4,1
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado según CEC F-98-08	Muestra de 1 ppm de Zn y 60 ppm según el ejemplo de preparación 7	90,4	94,5	-3,9
Ensuciamiento (proceso acelerado), carga completa	3 ppm de Zn	93,8	90,2	3,8
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado según CEC F-98-08	Muestra de 1 ppm de Zn y 60 ppm según el ejemplo de preparación 13	91,8	94,6	-4,7

Los compuestos descritos según la invención son eficaces contra la formación de depósitos en motores de inyección directa, tales como Peugeot DW10, cuando se ensayan según CEC F-98-08, y son capaces de eliminar los depósitos formados anteriormente.

5 **Ejemplo de aplicación 3: XUD9 Prueba del motor (mantener limpio)**

La prueba se realizó según el procedimiento estándar CEC F-023-01 con un motor Peugeot XUD9 con combustible base diésel según EN590 B7, sin aditivos de rendimiento.

Adición	Reducción del caudal a una carrera de la aguja de 0,1 mm, %
Ninguna adición	76,8
Muestra de 20 ppm según el ejemplo de preparación 1	67,3
Muestra de 100 ppm según el ejemplo de preparación 1	19,5
Muestra de 24 ppm según el ejemplo de preparación 3	46,7

Adición	Reducción del caudal a una carrera de la aguja de 0,1 mm, %.
Muestra de 36 ppm según el ejemplo de preparación 3	24,0
Muestra de 36 ppm según el ejemplo de preparación 7	46,8
Muestra de 24 ppm según el ejemplo de preparación 6	52,0

Los compuestos descritos según la invención son eficaces contra la formación de depósitos en motores de inyección indirecta, tales como Peugeot XUD9, cuando se ensayan según CEC F-023-01, y son capaces de eliminar los depósitos formados anteriormente.

5 **Ejemplo de aplicación 4: Ensayo CFPP EN 116**

La prueba se realizó conforme al procedimiento normalizado DIN EN 116 para la determinación del punto de obstrucción del filtro de flujo en frío (CFPP) con combustible base diésel de invierno conforme a EN590 B7, sin aditivos de rendimiento.

Adición	Temperatura de CFPP según EN 116, °C
Ninguna adición	-27
Muestra de 40 ppm según el ejemplo de preparación 1	-28
Muestra de 80 ppm según el ejemplo de preparación 1	-26
Muestra de 40 ppm según el ejemplo de preparación 3	-27
Muestra de 120 ppm según el ejemplo de preparación 3	-26
Muestra de 70 ppm según el ejemplo de preparación 7	-29
Muestra de 80 ppm según el ejemplo comparativo 1	-22

- 10 Los compuestos descritos en la presente invención no provocan ningún deterioro de las propiedades de fluidez en frío ni ningún deterioro del valor CFPP medido según la norma EN 116.

Ejemplo de aplicación 5: Compatibilidad con aceites de motor

- 15 La prueba se realizó según la norma DGMK 531 1-A con combustible base según EN590 B7 sin aditivos de rendimiento y aceite de motor Wintershall Multi-Rekord Top 15W-40. El producto a ensayar se mezcló con aceite de motor y se calentó a 90 °C durante 3 días. A continuación, se enfrió y se diluyó con gasóleo hasta un volumen de 500 ml. A continuación, la mezcla se filtró a través de un filtro descrito en el procedimiento. Un tiempo de filtración superior a 120 segundos se consideró fallido.

Adición en la prueba	Tiempo de filtración, s	Aprobado/no aprobado
Solución al 50% de la muestra según el ejemplo de preparación 1 en etilhexanol	105	Aprobado
Solución al 50% de la muestra según el ejemplo de preparación 3 en propilheptanol	120	Aprobado
Solución al 50% de la muestra según el ejemplo comparativo 1	>300	Fallo, filtro obstruido

Los compuestos descritos según la invención no causan un deterioro de la compatibilidad del aceite de motor medida según la norma DGMK 531 1-A y no conducen a un deterioro de las propiedades del aceite de motor.

Ejemplo de aplicación 6: Prueba de protección contra la corrosión según ASTM D665B (modificada)

- 5 La prueba se realizó según la norma ASTM D665 B (modificada) con agua (agua de mar artificial) en una mezcla con combustible base diésel según EN590 B7, sin aditivos de rendimiento.

Las modificaciones consistieron en que la temperatura fue de 60 °C y la duración de la prueba de 4 horas.

La prueba se analizó según la evaluación NACE. Se analizaron combustibles con y sin aditivos. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

A	100% inoxidable
B++	0,1 % o menos de la superficie total oxidada
B+	0,1% - 5% de la superficie total oxidada
B	5% - 25% de la superficie total oxidada
C	25% - 50% de toda la superficie oxidada
D	50% - 75% de toda la superficie oxidada
E	75% - 100% de toda la superficie oxidada
Adición	Evaluación en la prueba ASTM D665B (con agua de mar artificial)
Sin aditivos	E
Muestra de 70 ppm según el ejemplo de preparación 3	A
Muestra de 70 ppm según el ejemplo de preparación 1	A
Muestra de 70 ppm según el ejemplo de preparación 6	A
Muestra de 70 ppm según el ejemplo de preparación 7	A

10

Los compuestos descritos según la invención muestran un efecto de protección contra la corrosión muy fuerte, como muestra ASTM D 665 B (utilizando agua de mar artificial).

Ejemplo de aplicación 7: Prueba de motor DW10 Zn (mantener limpio)

- 15 La prueba se realizó con un motor Peugeot DW10, según el procedimiento estándar CEC F-98-08 de 44 horas. En las pruebas se utilizó un combustible base conforme a la norma EN590 B7, sin aditivos de rendimiento. Se analizaron combustibles con y sin aditivos. Los resultados se resumen en el cuadro siguiente.

Adiciones	Pérdida de potencia tras la prueba, %.
1 ppm Zn	4,3
1 ppm de Zn y 36 ppm de muestra según el ejemplo de preparación 7	0

Los compuestos descritos en la presente invención son eficaces contra la formación de depósitos en motores de inyección directa como el Peugeot DW10 tal como se utiliza en el procedimiento de ensayo según CEC F-98-08 y son capaces de eliminar los depósitos previamente formados.

Ejemplo de aplicación 8: Prueba de lubricidad HFRR DIN ISO 12156-1

- 5 La prueba se llevó a cabo según la norma DIN ISO 12156-1 Prueba para la determinación de la lubricidad de los combustibles diésel. El combustible se probó con y sin aditivos. La abrasión se determinó en la medición. Cuanto mayor sea la abrasión, menores serán las propiedades de lubricidad del combustible. En esta prueba se utilizó combustible Coryton B0 de baja lubricidad.

Adición	Abrasión HFRR según la prueba DIN ISO 12156-1, μm
Ninguna adición	518
Muestra de 70 ppm según el ejemplo de producción 1	365

- 10 Los compuestos descritos según la invención pueden mejorar la lubricidad de los combustibles diésel y evitar un mal funcionamiento de las bombas de combustible según se mide en la prueba DIN ISO 12156-1.

Ejemplo de aplicación 9: Prueba de IDID de jabón Na DW10 (limpieza)

- 15 Para investigar la influencia de los aditivos en el rendimiento de los motores diésel de inyección directa, se utilizó como procedimiento de ensayo adicional la prueba de motor IDID, en la que se determinaron las temperaturas de los gases de escape de los cilindros a la salida de los mismos durante el arranque en frío del motor DW10. Se utilizó un motor diésel de inyección directa con sistema common rail del fabricante Peugeot de acuerdo con los procedimientos de ensayo CEC F-098-08. Se utilizó como combustible un gasóleo B7 disponible en el mercado conforme a la norma EN 590. A esto se añadieron 1 mg/L de Na en forma de naftenato sódico y 20 mg/L de ácido dodecenil succínico para estimular artificialmente la formación de depósitos.
- 20 Similar al procedimiento CEC F-98 -08, la potencia del motor se mide durante la prueba.

La prueba constaba de dos partes:

I. Ensuciamiento:

- 25 El ensayo se llevó a cabo sin la adición de compuestos según la presente invención. La prueba se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se llevó a cabo sin la adición de Zn, pero con la adición de naftenato de sodio y ácido dodecilsuccínico (DDS). Si se observaban desviaciones significativas en las temperaturas de los gases de escape, la prueba se detenía antes de alcanzar la marca de las 8 horas para evitar daños en el motor. Después de la corrida de ensuciamiento, se dejó que el motor se enfriara, se volvió a arrancar y funcionó al ralentí durante 5 minutos. Durante estos 5 minutos, el motor se calentó. Se registró la temperatura de los gases de escape de cada cilindro. Cuanto menores sean las diferencias entre las temperaturas de los gases de escape determinadas, menor será la cantidad de IDID formada.
- 30

Las temperaturas de los gases de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") se midieron en las salidas de los cilindros después de 0 minutos ("90") y después de 5 minutos ("95"). Los resultados de las mediciones de la temperatura de los gases de escape con los valores medios (" Δ ") y las mayores desviaciones de Δ hacia abajo ("-") y hacia arriba ("+") para las dos series de pruebas se resumen en el siguiente resumen.

35 II. Limpieza:

La prueba se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se llevó a cabo sin la adición de Zn. Sin embargo, se añadieron 1 mg/L de Na en forma de naftenato de sodio y 20 mg/L de ácido dodecenil succínico, así como un compuesto según la invención, y se determinó el rendimiento del motor.

- 40 Tras la limpieza, el motor se enfrió y se volvió a poner en marcha. Se registró la temperatura de los gases de escape de cada cilindro. Cuanto menores sean las diferencias entre las temperaturas de los gases de escape determinadas, menor será la cantidad de IDID formada.

- 45 Las temperaturas de los gases de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") se midieron en las salidas de los cilindros después de 0 minutos ("90") y después de 5 minutos ("95"). Los resultados de las mediciones de la temperatura de los gases de combustión con los valores medios (" Δ ") y las mayores desviaciones de Δ hacia abajo ("-") y hacia arriba ("+") se resumen en el siguiente resumen.

Ensuciamiento - Limpieza - Secuencia 1:

Ensuciamiento

Durante la prueba se observaron desviaciones significativas en las temperaturas de los gases de escape, por lo que se detuvo después de 3 horas para evitar daños en el motor.

Después de ensuciarse:

90	Z1: 40°C	Z2: 35°C	Z3: 32°C	Z4: 48°C	
95	Z1: 117°C	Z2: 45°C	Z3: 47°C	Z4: 109°C	Δ: 79,5°C
(+37,5°C / -32,5°C)					

- 5 Las desviaciones significativas del valor medio y las diferencias significativas entre los cilindros individuales demuestran la presencia de IDID.

Limpieza

Después de limpiar con una muestra de 150 ppm de acuerdo con el Ejemplo de preparación 1 en presencia de 1 mg/L de Na + 20 mg/L de ácido dodecenil succínico:

90	Z1: 42°C	Z2: 42°C	Z3: 29°C	Z4: 34°C		
95	Z1: 85°C	Z2: 86°C	Z3: 57°C	Z4: 53°C	Δ: 70,3°C	(-17,3°C / + 15,7°C)

- 10 La desviación del valor medio de la temperatura de los gases de escape es baja, lo que habla en favor de la eliminación del IDID.

Los compuestos descritos según la invención son muy eficaces contra la formación de IDID en motores de inyección directa, como puede verse en el ejemplo del Peugeot DW10, que se utiliza en la prueba similar al procedimiento CEC F-98-08, pero en presencia de 1 mg/L de Na en forma de naftenato de sodio, así como de 20 mg/L de ácido dodecenil succínico.

15

Ejemplo de aplicación 10: Prueba de pérdida de potencia DW10 Na (limpieza)

Para investigar la eficacia de los compuestos según la invención contra la pérdida de potencia causada por metales como Na, K, Ca y otros (y no por Zn como se ha descrito anteriormente), se utilizó una prueba de motor IDID como se ha descrito anteriormente. Durante la corrida de ensuciamiento y limpieza, la potencia se mide de acuerdo con CEC F-098-08, con un periodo de limpieza acortado como se ha descrito anteriormente.

20

La pérdida de potencia en la DU se calcula del siguiente modo

$$\text{Pérdida de potencia}_{du} [\%] = \left(1 - \frac{P_{end, du}}{P_{0, du}} \right) * 100$$

La pérdida de potencia en la prueba CU se calcula de la siguiente manera (un número negativo para la pérdida de potencia en la prueba CU significa ganancia de potencia)

$$\text{Pérdida de potencia}_{(DU, CU)} [\%] = \left(\frac{P_{end, du} - p_{end, cu}}{P_{0, du}} \right) * 100$$

25

Prueba	Adición	Potencia antes de la prueba, kW	Potencia después de la prueba, kW	Pérdida de potencia, %
Ensuciamiento, 8 horas, procedimiento descrito anteriormente	1 mg/L de Na + 20 mg/L de ácido dodecenil succínico	97,6	92,3	5,4

Prueba	Adición	Potencia antes de la prueba, kW	Potencia después de la prueba, kW	Pérdida de potencia, %.
Limpieza, 8 horas, procedimiento descrito anteriormente	1 mg/L de Na + 20 mg/L de ácido dodecenil succínico y 150 ppm de muestra según el ejemplo de preparación 1	91,6	93,0	-0,7

Los compuestos descritos en la presente invención son eficaces contra la formación de depósitos causados por metales distintos del Zn, tales como Na, K, Ca, como se muestra en la prueba de pérdida de potencia de Na anterior.

Ejemplo de aplicación 11: Limpieza del inyector (motor de gasolina de inyección directa; DISI)

- 5 a) Productos utilizados en las siguientes pruebas de aplicación:
- Prueba 1: sin aditivo (ejecución básica)
- Prueba 2: C16-dimetilamina+ácido PIB-succínico+PO (ejemplo de preparación 7), 25 mg/kg de contenido activo
- 10 Prueba 3: Tridecyldimethylamine+ácido dodecenilsuccínico+PO (ejemplo de preparación 15), 25 mg/kg de contenido activo
- Prueba 4: Dimetiletanolamina/15PO+ácido dodecenilsuccínico (ejemplo de preparación 16), 25 mg/kg de contenido activo
- En todas las pruebas se utilizó gasolina europea RON 92 E0.
- 15 b) Las pruebas se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento, descrito originalmente en US2013225463 .
- Procedimiento: Procedimiento de la casa BASF
- Motor: Motor turboalimentado de cuatro cilindros y 1,6 litros de cilindrada
- Duración de la prueba: 60 horas

Resultados de las pruebas:

Prueba	Cambio ²⁾ del valor FR ¹⁾	Aspecto del inyector
Prueba 1 (ejecución básica)	+ 4,54%	Fig. 2A
Prueba 2	- 2,66%	Fig. 2B
Prueba 3	- 1,90%	Fig. 2C
Prueba 4	- 1,99%	Fig. 2D

¹⁾: El valor FR es un parámetro registrado por la unidad de control del motor que se correlaciona con la duración del proceso de inyección de combustible en la cámara de combustión. Cuanto más pronunciada sea la formación de depósitos en los inyectores, mayor será el tiempo de inyección y mayor el valor FR. Por el contrario, el valor FR se mantiene constante o tiende a disminuir ligeramente si los inyectores permanecen libres de depósitos.

²⁾: Variación del valor FR en % con respecto al valor FR al inicio de la prueba (cuanto más altos sean los valores positivos, más depósitos se formarán en el inyector y mayor será la contaminación del mismo).

- 20 Los resultados mostrados indican que los productos descritos anteriormente en los ejemplos según la invención son adecuados para prevenir la formación de depósitos en inyectores de motores de gasolina de inyección directa y para eliminar depósitos previamente formados.

Se hace referencia expresa a la divulgación de las publicaciones citadas en el presente documento.

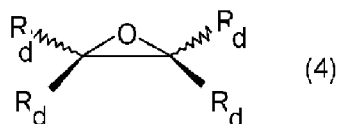
5

REIVINDICACIONES

- 10 1. Una composición de combustible que comprende, en una cantidad principal de un combustible convencional, una proporción de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, obteniéndose el producto de reacción por reacción de un compuesto de nitrógeno cuaternizable que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario, con un agente cuaternizante que convierte el al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario, en un grupo amonio cuaternario, en el que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo libre.
- 15 2. La composición de combustible según la reivindicación 1, seleccionada entre composiciones de destilado medio, en particular composiciones de combustible diésel y en particular composiciones de combustible biodiésel.
- 20 3. La composición de combustible de destilado medio según la reivindicación 2, que comprende una mezcla de combustible de destilado medio y aceite de biocombustible.
- 25 4. La composición de combustible de destilado medio según las reivindicaciones 2 o 3, que comprende biocombustible en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, en base a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite de biocombustible, en particular, en base a ésteres alquílicos de ácidos grasos; en particular, ésteres alquílicos inferiores, en particular ésteres alquílicos C₁-C₄, que se obtienen por transesterificación de los glicéridos presentes en los aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular los triglicéridos, por medio de alcoholes inferiores.
- 30 5. La composición de combustible de destilado medio según la reivindicación 4, en la que el éster alquílico de ácido graso se selecciona entre éster metílico de girasol, éster metílico de aceite de palma ("PME"), éster metílico de aceite de soja ("SME") y, en particular, éster metílico de aceite de colza ("RME").
6. La composición de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona entre:
- a) al menos una alquilamina de la siguiente fórmula general 3
- $$R_a R_b R_c N \quad (3)$$
- 35 donde
- al menos uno de los radicales R_a, R_b y R_c es un radical hidrocarbilo C₈-C₄₀ de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, especialmente radical alquilo C₈-C₄₀ de cadena lineal o ramificada, y los otros radicales son radicales hidrocarbilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, especialmente radicales alquilo C₁-C₆; o
- 40 en la que todos los radicales R_a, R_b y R_c son radicales hidrocarbilo C₈-C₄₀ de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, especialmente radicales alquilo C₈-C₄₀ de cadena lineal o ramificada; o en la que los radicales R_a, R_b y R_c tienen radicales alquilo de cadena corta idénticos o diferentes, especialmente grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 7 o en particular de 1 a 4 átomos de carbono;
- 45 b) al menos una amina sustituida con polialqueno que comprende al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;
- c) al menos una amina sustituida con poliéter que comprende al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario; y

- d) al menos un producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que comprende un átomo de nitrógeno o de oxígeno y que comprende además al menos un grupo amino cuaternizable; y
- e) mezclas de los mismos.

- 5 7. La composición de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente cuaternizante comprende un epóxido de fórmula general 4



en la que

- 10 los radicales R_d contenidos en el mismo son idénticos o diferentes y representan H o un radical hidrocarbilo, en el que el radical hidrocarbilo representa un radical alifático o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y opcionalmente contiene además heteroátomos, como en particular O, N, NH o S en su cadena.
8. La composición de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido libre del agente cuaternizante es un ácido -dicarboxílico C_3 - C_{28} sustituido con hidrocarbilo.
- 15 9. La composición de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sustituyente hidrocarbilo del ácido carboxílico tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000 o es un radical polialquileno con un grado de polimerización de 2 a 100, o de 3 a 50 o de 4 a 25.
- 20 10. La composición de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la amina terciaria cuaternizable es un compuesto de fórmula 3 en el que al menos dos de los radicales R_a , R_b y R_c son idénticos o diferentes y representan un radical alquilo C_{10} - C_{20} de cadena lineal o ramificada, y el radical restante representa alquilo C_1 - C_4 .
11. La composición de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente cuaternizante se selecciona entre epóxidos de hidrocarbilo de la fórmula general 4 anterior en combinación con un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo.
- 25 12. La composición de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido carboxílico se selecciona entre los ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico y pimélico.
13. La composición de combustible según una de las reivindicaciones precedentes, en la que el compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona de al menos una alquilamina de la fórmula general 3 anterior, en la que los radicales R_a , R_b y R_c tienen radicales alquilo de cadena corta idénticos o diferentes, en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 7 o en particular de 1 a 4 átomos de carbono.
- 30 14. La composición de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la amina terciaria cuaternizable se selecciona del grupo que consiste en monoaminas primarias, secundarias y, en particular, terciarias sustituidas por hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias y, en particular, terciarias sustituidas por hidroxialquilo.
- 35 15. La composición de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la amina terciaria cuaternizable es una monoamina sustituida por hidroxialquilo seleccionada del grupo que consiste en N-hidroxialquilmonoaminas, N,N-dihidroxialquilmonoaminas y N,N,N-trihidroxialquilmonoaminas.
- 40 16. La composición de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la amina terciaria cuaternizable se selecciona del grupo que consiste en etanolamina, 3-hidroxi-1-propilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-(2-hidroxi-etil)etilendiamina, trietanolamina, 1-(3-hidroxi-propil)imidazol, tris(hidroxi-metil)amina, 3-dimetil-amino-1-propanol, 3-dietil-amino-1-propanol, 2-dimetil-amino-1-etanol y 4-dietil-amino-1-butanol.

Paso	Duración [min]	Velocidad del motor [rpm]	Carga [%]	Par motor [Nm] ± 5	Temperatura de los gases de escape después del intercooler [°C]
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	25	43**
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	25	43**
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	(10)	25	43**
12	7	4000	100	*	50
	$\Sigma=1$ Std				

* Para el rango esperado, consulte el apéndice 06.5.

** valor objetivo

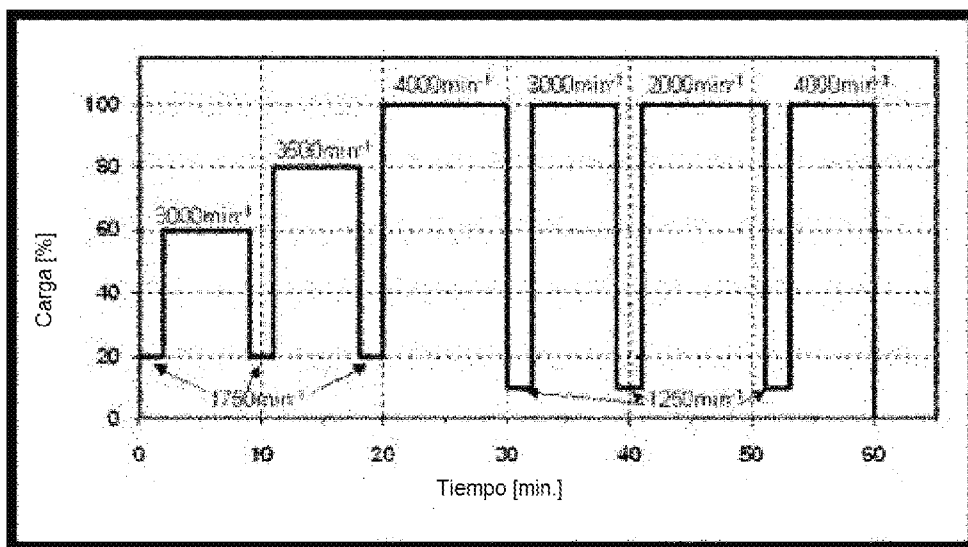


Fig.1

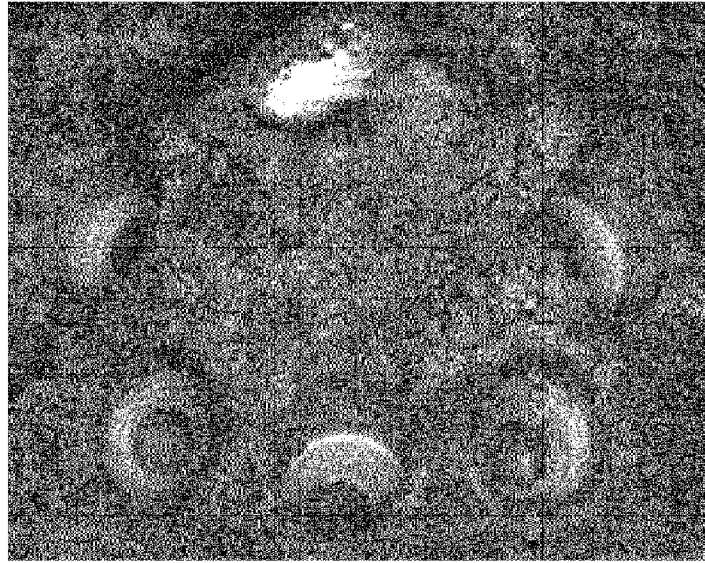


Fig. 2A



Fig. 2B

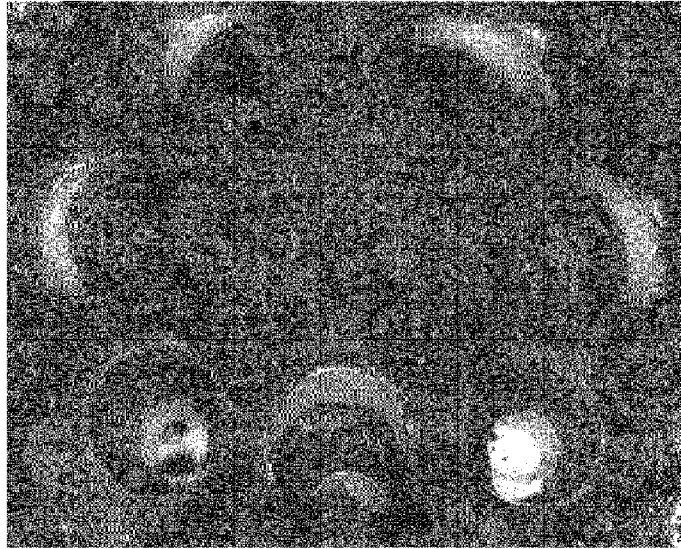


Fig. 2C



Fig. 2D