



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

|                    |                 |
|--------------------|-----------------|
| DOMANDA NUMERO     | 102007901542113 |
| Data Deposito      | 18/07/2007      |
| Data Pubblicazione | 18/01/2009      |

Titolo

POLIALCHENIL SUCCINIMMIDI E LORO IMPIEGO COME DETERGENTI PER CARBURANTI

## DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

A nome: ENI S.p.A.

con sede a ROMA

\*\*\*\*\*

La presente invenzione riguarda le polialchenil succinimidi ed il loro impiego come detergenti per carburanti.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda le polialchenil succinimidi a basso peso molecolare ed il loro impiego come detergenti in carburanti tipo "light distillate" o "middle distillate" come gasolio (diesel fuel), olio di riscaldamento domestico, cherosene, carburante per jet, carburanti per turbine a gas, eccetera.

Più in particolare ancora, la presente invenzione riguarda le poliisobutenil succinimidi a basso peso molecolare ed il loro impiego come detergente per carburanti.

Nella presente descrizione, tutte le condizioni riportate nel testo devono intendersi come condizioni preferite anche se non espressamente dichiarato.

E' noto l'utilizzo di piccole quantità di vari additivi per migliorare le proprietà e/o prestazioni di carburanti benzine e "middle distillate". Ad esempio, si utilizzano piccole quantità di agenti disperdenti per migliorare la pulizia del motore ed ottenere, quindi, nel tempo una riduzione nell'emissione di sostanze nocive che si formano durante la combustione del carburante.

Nei motori a combustione interna la formazione di residui porta all'accumulo di depositi soprattutto negli iniettori con conseguente imperfetta combustione del carburante, con tutte le conseguenze che da essa ne derivano (incremento delle emissioni, maggiori consumi, eccetera). Allo stesso tempo, si utilizzano in questi carburanti altri additivi, ad esempio, scelti fra gli antiossidanti, gli inibitori di corrosione, gli agenti antischiuma, eccetera.

Tra gli additivi detergenti noti ci sono gli agenti acilanti polialchenilici eventualmente contenenti un gruppo immide. Questi composti sono generalmente preparati o per sintesi classica, attraverso l'impiego di intermedi clorurati, o per reazione diretta termica di un polialchene, caratterizzato da doppi legami terminali di tipo vinilidenico, con un enofilo, a temperatura superiore a 150°C, generalmente superiore a 200°C, cui segue eventualmente la reazione con una ammina che abbia almeno un gruppo amminico primario che possa reagire per formare il gruppo immide. Esempi di procedimenti per la preparazione di tali agenti acilanti polialchenilici sono riportati nei brevetti USA 3.172.892, 3.912.764, 4.086.251 e 4.152.499.

Tuttavia, nel caso dei prodotti ottenuti con procedimento termico, se è desiderato un prodotto esente da cloro, i processi di preparazione della tecnica nota sono caratterizzati, quando condotti a temperature relativamente

basse (intorno ai 200°C), dall'inconveniente di avere tempi di reazione lunghi e rese non elevate e, in ogni caso, forniscono un prodotto con un grado di funzionalizzazione basso.

La Richiedente ha ora trovato un additivo detergente per carburanti noti come "light distillate" e "middle distillate", scelto nella classe delle polialchenil succinimmidi, che presenta un elevato grado di funzionalizzazione che lo rende particolarmente efficace per tale funzione, come risulta evidenziato negli esempi allegati.

Costituiscono, pertanto, oggetto della presente invenzione le polialchenil succinimmidi prodotte a partire da polialchenil succinanidridi aventi peso molecolare medio numerale  $M_n$  compreso fra circa 510 e 1500 e un grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1, generalmente compreso fra 1,50 e 2,50. Il grado di funzionalizzazione è misurato secondo la procedura descritta nel brevetto USA 4.952.328.

In alternativa, il grado di funzionalizzazione delle polialchenil succinanidridi può essere calcolato in modo più diretto e specifico, mediante  $^1H$ -NMR( $GF_{NMR}$ ), determinando nella miscela di reazione la formazione dei vari addotti che costituiscono le anidridi, utilizzando la seguente formula:

$$GF_{NMR} : (A + B + 2 * C + 2 * D) / (A + B + C + D)$$

dove A e B sono le aree delle anidridi mono-funzionali e C e D quelle delle anidridi bis-funzionali, calcolate dalle risonanze attribuite negli spettri NMR, secondo quanto

riportato in letteratura (Tessier M., Marechal E.; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988; 26: 785-810). In questo caso il  $GF_{NMR}$  dei prodotti può variare tra 1 e 2, preferibilmente tra 1,2 e 1,9.

Più in particolare, costituiscono oggetto della presente invenzione le polialchenil succinimmidi ottenibili con un procedimento che comprende:

- a. far reagire a temperatura superiore a 180°C un polialchene reattivo, di peso molecolare medio numerale  $M_n$  compreso fra 400 e 1300 ed avente un contenuto di gruppi vinilidene terminali maggiore o uguale al 30%, con un enofilo scelto fra anidride o acido maleico;
- b. condurre per via termica la reazione per un tempo sufficiente ad avere una conversione dei gruppi vinilidene terminali superiore al 10%;
- c. completare la reazione a temperatura in presenza di un acceleratore di reazione costituito da un acido di Lewis scelto fra un alogenuro di stagno, zinco, alluminio o titanio di formula  $MX_y$ , dove M è il metallo, X rappresenta un alogeno come cloro, bromo o iodio, y varia da 2 a 4. L'alogenuro metallico  $MX_y$  può comprendere anche un numero di molecole d'acqua di cristallizzazione compreso da 1 a 5;
- d. far reagire il prodotto di reazione dello stadio (c), la polialchenil succinanidride, con una ammina che abbia

almeno un gruppo amminico primario in grado di formare un gruppo imide.

Secondo la presente invenzione, la miscela reagente della prima fase di reazione (a)-(b) viene introdotta in un reattore, atto a realizzare reazioni in batch, in qualsiasi maniera conveniente prima del riscaldamento alla temperatura di reazione. Ad esempio, i reagenti possono essere caricati contemporaneamente o sequenzialmente in qualsiasi ordine ovvero pre-miscelati in un recipiente di miscelazione e quindi trasferiti al recipiente di reazione. In alternativa, la reazione della fase (a)-(b) può essere condotta in continuo.

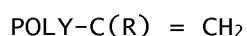
La reazione viene poi completata (fase c) alla presenza di un acceleratore di reazione costituito dall'acido di Lewis scelto fra l'alogenuro di stagno, zinco, alluminio o titanio. L'acceleratore di reazione è preferibilmente il cloruro di stagno  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

L'acceleratore di reazione viene aggiunto alla miscela di reazione quando la conversione dei gruppi vinilidene terminali del polialchene reattivo è compresa fra il 20 ed il 90%, preferibilmente fra il 30 e 80%. L'acceleratore viene aggiunto alla miscela di reazione in quantità corrispondenti ad una concentrazione percentuale molare, riferita ai doppi legami reattivi del polialchene, compresa fra 0,2 e 1,5%, preferibilmente fra 0,5 e 1,1%.

La reazione delle fasi (a)-(b) e (c) può essere condotta

in assenza di solvente ed i prodotti di reazione possono essere recuperati dopo aver portato la miscela di reazione a temperatura ambiente. I prodotti recuperati sono successivamente utilizzati per la reazione dello stadio (d). In alternativa, la reazione dello stadio (d) può essere realizzata nello stesso ambiente di reazione delle fasi (a)-(c).

I polialcheni reattivi si differenziano dai polialcheni convenzionali per il contenuto di gruppi terminali vinilidene. Una catena polialchilenica che ha un gruppo terminale vinilidene può essere rappresentata con la formula:



dove R è un gruppo alchilico, la cui identità dipende dall'unità monomerica da cui deriva il polialchene (ad esempio R è un gruppo metile per il poliisobutene) mentre POLY rappresenta il resto della catena polialchenilica. I polialcheni reattivi sono quelli che hanno un contenuto di gruppi terminali vinilidene pari ad almeno il 35%, preferibilmente pari almeno al 40%, più preferibilmente compreso tra il 50 ed il 95%.

In generale, i polialcheni secondo la presente invenzione sono gli omopolimeri reattivi di  $\alpha$ -olefine ovvero i copolimeri di  $\alpha$ -olefine come, ad esempio, il copolimero etilene- $\alpha$ -olefine.  $\alpha$ -olefine preferite secondo la presente invenzione sono quelle, lineari o ramificate, di formula generale  $\text{CH}_2=\text{CHR}'$  dove R' rappresenta un radicale alchilico, lineare o ramificato,

contenente da 1 a 10 atomi di carbonio.

Polialcheni preferiti secondo la presente invenzione sono il poliisobutene (PIB) ed il polibutene-1 reattivi con un contenuto di gruppi terminali vinilidene preferibilmente di almeno il 45%, ad esempio tra 55 e 99%, preferibilmente tra 55 e 90%. Metodi per la preparazione di poliisobutene o polibutene-1 reattivi sono descritti, ad esempio, nei brevetti USA 4.152.499, 4.605.808, 5.674.955 e nella domanda di brevetto internazionale WO 01/19873.

Inoltre, i polialcheni secondo la presente invenzione hanno un peso molecolare medio numerale  $M_n$ , misurato, ad esempio, attraverso GPC (Gel Permeation Chromatography), osmometria, NMR al protone o NMR al carbonio-13, compreso fra 400 e 1300, ad esempio fra 600 e 1100, preferibilmente tra 800 e 1000.

Polialcheni particolarmente preferiti sono il poliisobutene (PIB) ed il polibutene-1 reattivi, sopra menzionati, aventi peso molecolare medio  $M_n$  compreso fra 800 e 1000.

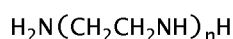
La formazione dell'intermedio polialchenil succinanidride avviene attraverso la reazione tra il polialchene reattivo ed un "enofilo", preferibilmente l'anidride maleica o l'acido corrispondente. Tuttavia rientrano nell'ambito della presente invenzione i prodotti intermedi analoghi ottenuti da altri anidridi/acidi policarbossilici insaturi, utilizzati da soli o

in miscela con l'anidride/acido maleico. Esempi di tali acidi policarbossilici insaturi sono l'acido fumarico, l'acido itaconico, e le corrispondenti anidridi ovvero i corrispondenti esteri C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchilici.

La reazione fra il polialchene reattivo e l'enofilo avviene a temperatura compresa fra 180 e 300°C, preferibilmente fra 190 e 250°C ed ancora più preferibilmente a circa 200°C, a pressione ambiente o sotto pressione di un gas inerte, come azoto, compresa tra 0,1 e 1 MPa.

I rapporti molari polialchilene reattivo/enofilo sono generalmente compresi fra 1:0,9 e 1:3, preferibilmente fra 1:1,3 e 1:2,5, ad esempio fra 1:1,5 e 1:2,4.

La polialchenil succinanidride viene fatta reagire con una ammina, o una poliammina, che abbia almeno un gruppo amminico primario in grado di formare un gruppo imide, scelta fra le monoammine come metilammina, 2-etilesilammina, n-dodecilammina, stearilammina, eccetera o fra le poliammine come, ad esempio, la propilene diammina. Particolarmente adatte sono le polialchilen poliammine o le poliammine di formula generale:



dove n è un numero intero compreso fra 1 e 10. Esempi di tali poliammine sono etilene diammina, dietilene triammina (DETA), trietilene tetrammina (TETA), tetraetilene pentammina (TEPA), eccetera.

La reazione fra la polialchenil succinanidride e la poliammina, per la formazioni di immidi o, in particolare, di poliisobutenil succinimmidi (PIBSI), avviene a temperatura compresa fra 100 e 200°C, preferibilmente fra 140 e 170°C, a pressione atmosferica, anche se si può operare a pressione superiore o inferiore a quella atmosferica.

L'acqua presente nel sistema o generata durante la reazione è preferibilmente rimossa dal sistema mediante stripping sotto azoto. La rimozione può essere facilitata operando in condizioni di pressione ridotta.

Le quantità relative di anidride e poliammine vengono scelte in modo tale che il rapporto tra gli equivalenti dell'anidride succinica e della poliammina (o dell'ammina) sia compreso generalmente tra 0,5 e 2. In tal modo, regolando la stechiometria della reazione, possono essere ottenute mono- o disuccinimmidi.

Con il termine imide, come impiegato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, s'intende il prodotto completo della reazione tra la poliammine e l'acilante (ad esempio la poliisobutenil succinanidride o PIBSA) che può comprendere sia ammidi, ammidine ed eventuali specie saline che si possono formare dalla reazione tra il gruppo anidride e l'ammina o la poliammina.

La reazione di imidazione può avvenire nello stesso ambiente di reazione dell'anidride, ovvero la polialchenil

succinanidride può essere recuperata con metodi noti, ad esempio mediante pompe ad ingranaggi, e può essere trasferita e fatta reagire separatamente con l'ammina. La reazione può essere condotta in presenza o assenza di solvente (imimidazione in massa) ed in questo secondo caso il solvente può essere addizionato alla fine. In tal modo la succinimide finale può essere, se necessario filtrata, movimentata, conservata o miscelata con altri componenti in modo più vantaggioso.

Solventi adatti allo scopo sono di natura aromatica, ad esempio toluene o xileni e tagli aromatici del tipo alchilati leggeri, Aromatic 100, Aromatic 150, Solvesso 150, Solvesso 200 e in generale nafte altamente aromatiche.

Le polialchenil succinimmidi oggetto della presente invenzione sono utilizzabili come additivi detergenti per benzina o gasolio (diesel fuel) o possono essere impiegate insieme ad altri componenti in "concentrati di additivi" o "pacchetti" da aggiungere al carburante di cui si vuole migliorare le prestazioni. Il detergente finale è un'alternativa altamente desiderabile in confronto ad analoghi detergenti prodotti secondo il processo classico di sintesi delle anidridi mediante intermedi clorurati.

Inoltre, le polialchenil succinimmidi oggetto della presente invenzione hanno, in genere, un grado di funzionalizzazione superiore a quello ottenuto con la reazione termica "classica", fatto questo che le rende più reattive

rispetto ai detergenti ottenibili con processi termici non catalitici.

Costituiscono ulteriore oggetto della presente invenzione le composizioni idrocarburiche comprendenti le polialchenil succinimmidi preparate come descritto precedentemente.

In particolare costituisce ulteriore oggetto della presente invenzione la composizione idrocarburica comprendente:

- i. una base carburante rientrante nella definizione "light distillate" con punto di ebollizione compreso tra 60 e 180°C; ovvero
- ii. una base carburante rientrante nella definizione "middle distillate" con un punto di ebollizione compreso fra 180 e 400°C; e
- iii. da 0,0001 a 0,15% in peso sul totale della composizione, preferibilmente da 0,01 a 0,15%, di una polialchenil succinimide, derivante da una polialchenil succinanidride avente peso molecolare medio numerale  $M_n$  compreso fra circa 510 e 1500 e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0 o  $GF_{NMR}$  compreso tra 1 e 2, ottenibile con il procedimento comprendente gli stadi (a)-(d) descritti precedentemente.

Particolarmente preferite nelle composizioni idrocarburiche della presente invenzione sono le poliisobutenil succinimmidi, derivanti dalle poliisobutenil succinanidridi di peso molecolare medio numerale  $M_n$  compreso fra circa 800 e 1300

e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0 o  $GF_{NMR}$  compreso tra 1 e 2, ottenibili sostanzialmente con il procedimento comprendente gli stadi (a)-(d) descritti precedentemente.

Nella definizione di base carburante rientrano e sono preferiti i carburanti per autotrazione tipo "benzina" o "diesel fuel" costituiti essenzialmente da miscele di idrocarburi paraffinici lineari o ramificati, cicloparaffinici, olefinici, aromatici e loro miscele, con punto di ebollizione compreso nel primo caso tra 60 e 180°C e nel secondo tra 180 e 400°C.

La presente invenzione verrà ora illustrata a scopo esemplificativo e non limitativo attraverso gli esempi allegati.

#### ESEMPIO 1

##### Sintesi della poliisobutenil succinanidride (PIBSA)

In un generico esperimento, 100 g di PIB (Glissopal 1000 della BASF; Mn 1000) vengono posti in un reattore cilindrico di vetro da 250 mL, equipaggiato con un agitatore meccanico ed un condensatore a riflusso.

Il reattore viene flussato con azoto, sotto agitazione, fino al raggiungimento di 110°C. Dopo 30 minuti, sotto azoto, si aggiungono 14,7 g di anidride maleica (AM) e la miscela viene riscaldata fino a 200°C.

Dopo il compimento di almeno il 50% della reazione, sotto

agitazione, viene aggiunto lo  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e la reazione viene mantenuta in agitazione fino al raggiungimento di ventuno ore. La temperatura viene quindi abbassata a  $160^\circ\text{C}$  e l'enofilo non reagito viene strippato sotto vuoto (0,2 mm Hg).

Il grado di conversione ponderale della reazione è stato valutato, per differenza, quantificando il peso di poliisobutilene non reagito dopo sua separazione dalla miscela di reazione. Una quantità pesata di poliisobutenil succinanidride (PIBSA), dissolta in n-eptano, viene fatta eluire attraverso una colonna cromatografica, contenente gel di silice. La fase eluita, contenente solo del PIB non reagito, viene poi fatta evaporare, seccata sotto vuoto (0,2 mm Hg) e pesata.

Il grado di funzionalizzazione (GF), espresso come moli di anidride succinica graffate per mole di polimero reagito, è stato determinato secondo la procedura riportata nel brevetto USA 4.952.328, dopo aver determinato l'acidità della PIBSA, per titolazione secondo quanto descritto nel metodo ASTM D 664.

Il grado di funzionalizzazione NMR ( $\text{GF}_{\text{NMR}}$ ) è stato calcolato dopo aver determinato gli addotti presenti nelle PIBSA secondo la metodologia riportata nella letteratura: Tessier M., Marechal E. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988; 26; 785–810.

Le Tabelle 1-3 mostrano i valori e gli andamenti delle rese e del GF dei prodotti nel tempo in presenza ed assenza di

catalizzatore.

Tabella 1

| PIB<br>Mn | T<br>(°C) | Cat.<br>(% mol) | PIB/MAH | t reaz.<br>(ore) | Resa<br>(%p) |
|-----------|-----------|-----------------|---------|------------------|--------------|
| 1000      | 200       | 0,00            | 1/1,5   | 21               | 80,0         |
| 1000      | 200       | 0,5 (1)         | 1/1,5   | 21               | 66,5         |
| 1000      | 200       | 0,5 (2)         | 1/1,5   | 21               | 82,0         |

(1) Catalizzatore addizionato ad inizio reazione

(2) Catalizzatore addizionato dopo parziale conversione del  
PIB

Tabella 2

| PIB<br>Mn | T<br>(°C) | Cat.<br>(% mol.) | PIB/MAH | t reaz.<br>(ore) | Resa<br>(%p) | GF <sub>NMR</sub> |
|-----------|-----------|------------------|---------|------------------|--------------|-------------------|
| 1000      | 200       | 0,0              | 1/1,5   | 9                | 69,8         | 1,19              |
|           |           |                  |         | 16               | 76,1         | 1,24              |
| 1000      | 200       | 0,5(1)           | 1/1,5   | 9                | 73,0         | 1,31              |
|           |           |                  |         | 16               | 78,1         | 1,48              |

(1) Catalizzatore addizionato dopo parziale conversione del  
PIB

Tabella 3

| PIB<br>Mn | T<br>(°C) | Cat.<br>(% mol.) | PIB/MAH | t reaz.<br>(ore) | GF   | GF <sub>NMR</sub> |
|-----------|-----------|------------------|---------|------------------|------|-------------------|
| 1000      | 200       | 0,0              | 1/1,5   | 21               | 1,80 | 1,26              |
| 1000      | 200       | 0,5 (1)          | 1/1,5   | 21               | 2,12 | 1,48              |

(1) Catalizzatore addizionato dopo parziale conversione del PIB

#### **Sintesi della poliisobutenil succinimide (A)**

La poliisobutenil succinimide (PIBSI) viene preparata ponendo 100 g di poliisobutenil succinanidride (PIBSA) in un reattore cilindrico di vetro incamiciato ed equipaggiato con agitatore meccanico, una valvola inferiore di drenaggio ed un condensatore a riflusso. Sotto battente di azoto vengono addizionati alla temperatura di 130°C, 9,32 g di trietilene tetraammina (TETA), la temperatura viene portata a 165°C e la reazione viene continuata per circa due ore. L'acqua formatasi viene strippata per un'ora applicando un flusso d'azoto dal fondo del reattore.

#### **Sintesi della poliisobutenil succinimide (B)**

Si procede come nel caso precedente (A) salvo utilizzare 18,64 g di poliammina TETA per 100 g di PIBSA.

#### **ESEMPIO 2**

**Valutazione dei prodotti:** Risultati ottenuti con il test Peugeot XUD9 "Nozzle fouling" (CEC F-23-a-01)

Il test Peugeot XUD9 "Nozzle Fouling" test (CEC F-23-a-01) è stato impiegato per valutare le proprietà "keep clean" (di pulizia degli iniettori di un motore a combustione interna), dei detergenti oggetto della presente invenzione. Ogni test è stato condotto introducendo le poliisobutenil succinimmidi, preparate secondo quanto riportato negli esempi

1A e 1B, in un adatto “pacchetto” contenente altri additivi miscelato in modo opportuno a del gasolio a bassissimo contenuto di zolfo (<10 ppm). I risultati sono riportati in comparazione a quelli ottenuti con un gasolio non additivato.

Nella Tabella 4 sono riportati anche i risultati relativi allo stesso gasolio contenente un prodotto detergente commerciale impiegato alla stessa concentrazione.

La percentuale di fouling (o intasamento) dell'iniettore rende l'idea dell'efficacia del detergente. Minore la percentuale, migliore la capacità del detergente di pulire la superficie dai depositi o d'impedire la loro formazione sugli iniettori.

Tabella 4

| Gasolio                    | Additivo                                          | Sporcamento (fouling) medio dell'iniettore a 0,1 mm di elevazione |
|----------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | nessuno                                           | 89%                                                               |
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | Pacchetto commerciale<br>100 ppm                  | 82%                                                               |
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | pacchetto con detergente da esempio 1A<br>100 ppm | 78%                                                               |
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | pacchetto con detergente da esempio 1B<br>100 ppm | 78%                                                               |

I risultati della tabella 4 dimostrano l'esistenza di un effettivo potere detergente delle polialchenil succinimidi oggetto della presente invenzione nei confronti del fuel non additivato ed un'azione più efficace rispetto a quella di un detergente commerciale. Nella tabella 5 sono riportati i risultati ottenuti da prove motore XUD-9 ottenuti con gasoli a bassissimo contenuto di zolfo (<10 ppm) in confronto ad un gasolio di riferimento e ad un gasolio additivato con una polialchenil succinimide prodotta via reazione termica classica (in assenza di catalizzatore).

Tabella 5

| Gasolio                    | Additivo                                                               | Sporcamento(fouling)<br>medio dell'iniettore<br>a 0,1 mm di elevazione |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | nessuno                                                                | 89%                                                                    |
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | Pacchetto con<br>detergente da<br>reazione termica<br>"ene"<br>500 ppm | 82%                                                                    |
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | pacchetto con<br>detergente da<br>esempio 1A<br>500 ppm                | 54%                                                                    |
| Gasolio base<br>S < 10 ppm | pacchetto con<br>detergente da<br>esempio 1B<br>500 ppm                | 55%                                                                    |

Anche in questo caso risulta evidente l'efficacia detergente dei detergenti oggetto della presente invenzione e la loro superiorità nei confronti degli analoghi prodotti

ottenuti con reazione termica “classica”, prodotti cioè in assenza di catalizzatore.

## RIVENDICAZIONI

1. Polialchenil succinimmidi derivanti da polialchenil succinanidridi con grado di funzionalizzazione superiore a 1,0 o  $GF_{NMR}$  compreso tra 1 e 2 ottenibili con un procedimento che comprende:
  - a. far reagire a temperatura superiore a 180°C un polialchene reattivo, di peso molecolare medio numerale  $M_n$  compreso fra 400 e 1300 ed avente un contenuto di gruppi vinilidene terminali maggiore o uguale al 30%, con un enofilo scelto fra anidride o acido maleico;
  - b. condurre per via termica la reazione per un tempo sufficiente ad avere una conversione dei gruppi vinilidene terminali superiore al 10%;
  - c. completare la reazione a temperatura in presenza di un acceleratore di reazione costituito da un acido di Lewis scelto fra un alogenuro di stagno, zinco, alluminio o titanio di formula  $MX_y$ , dove M è il metallo, X rappresenta un alogeno come cloro, bromo o iodio, y varia da 2 a 4;
  - d. far reagire il prodotto di reazione dello stadio (c), la polialchenil succinanidride, con una ammina che abbia almeno un gruppo ammino primario in grado di formare un gruppo imide.
2. Polialchenil succinimmidi secondo la rivendicazione 1, in cui i polialcheni reattivi sono gli omopolimeri reattivi di  $\alpha$ -olefine ovvero i copolimeri di  $\alpha$ -olefine.

3. Polialchenil succinimmidi secondo la rivendicazione 2, in cui i polialcheni reattivi sono il poliisobutene (PIB) ed il polibutene-1 aventi un contenuto di gruppi terminali vinilidene di almeno il 45% e peso molecolare medio numerale compreso fra 800 e 1000.

4. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione fra il polialchene reattivo e l'enofilo avviene a temperatura compresa fra 180 e 300°C, a pressione ambiente o sotto pressione di gas inerte compresa tra 0,1 e 1 MPa.

5. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i rapporti molari polialchilene reattivo/enofilo sono compresi fra 1:0,9 e 1:3

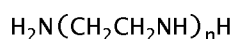
6. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acceleratore di reazione viene aggiunto alla miscela di reazione quando la conversione dei gruppi vinilidene terminali del polialchene reattivo è compresa fra il 20 ed il 90%.

7. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acceleratore viene aggiunto alla miscela di reazione in quantità corrispondenti ad una concentrazione percentuale molare, riferita ai doppi legami reattivi del polialchene, compresa fra 0,2 e 1,5%.

8. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'alogenuro metallico  $MX_y$

comprende un numero di molecole d'acqua di cristallizzazione compreso da 1 a 5.

9. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le poliammine sono scelte fra quelle di formula generale:



dove  $n$  è un numero intero compreso fra 1 e 10.

10. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione fra la polialchenil succinoanidride e la poliammina avviene a temperatura compresa fra 100 e 200°C.

11. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le quantità relative di anidride e poliammine vengono scelte in modo tale che il rapporto tra gli equivalenti dell'anidride succinica e della poliammina (o dell'ammina) sia compreso tra 0,5 e 2.

12. Composizione carburante comprendente:

- i. una base carburante rientrante nella definizione "light distillate" con punto di ebollizione compreso tra 60 e 180°C; ovvero
- ii. una base carburante rientrante nella definizione "middle distillate" con un punto di ebollizione compreso fra 140 e 400°C; e
- iii. 0,0001-0,15% in peso, sul totale della composizione, di una polialchenil succinimmide, prodotta a partire da

polialchenil succinanidridi aventi peso molecolare medio numerale  $M_n$  compreso fra circa 510 e 1500 e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0, di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

13. Composizione idrocarburica secondo la rivendicazione 12, in cui la polialchenil succinimide è scelta fra le poliisobutenil succinimidi, derivanti dalle poliisobutenil succinanidridi di peso molecolare medio numerale  $M_n$  compreso fra circa 800 e 1300 e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0.

Milano, 18.7.2007

GBC