(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 428 069**

(51) Int. CI.:

C08F 8/44 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2007 PCT/US2007/083693**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008 WO08060888**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007 E 07863924 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **04.01.2017 EP 2089439**

(54) Título: **Sal de amonio cuaternario de un compuesto de amina sustituida con polialqueno**

(30) Prioridad:

09.11.2006 US 557986

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
03.07.2017

(73) Titular/es:

THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 LAKELAND BLVD.
WICKLIFFE, OH 44092-2298, US

(72) Inventor/es:

MORETON, DAVID J.;
STEVENSON, PAUL R.;
THETFORD, DEAN y
VILARDO, JONATHAN S.

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Sal de amonio cuaternario de un compuesto de amina sustituida con polialqueno

Antecedentes de la invención

La composición de la presente invención se refiere a un detergente de sal de amonio cuaternario.

Es bien conocido que el combustible líquido contiene componentes que se pueden degradar durante el funcionamiento del motor y formar depósitos. Estos depósitos pueden conducir a una combustión incompleta del combustible, dando lugar a emisiones más elevadas y a una economía más deteriorada del combustible. Los aditivos para combustibles, como los detergentes, son aditivos bien conocidos en combustibles líquidos para ayudar a regular o minimizar la formación de depósitos. Por ejemplo, los motores actuales tienen un sistema de inyectores que tiene tolerancias más pequeñas y funciona a una presión superior para mejorar la pulverización de combustible a la cámara de compresión o combustión. La prevención de depósitos y la reducción de depósitos en estos nuevos motores se han convertido en un factor crítico para el funcionamiento óptimo de los motores actuales. Los avances en la tecnología de los aditivos, como los detergentes, han hecho posible que el combustible se desarrolle con estos avances de los motores. Por lo tanto, hay una necesidad de un detergente capaz de proporcionar un rendimiento aceptable en un combustible líquido para favorecer un funcionamiento óptimo de los motores actuales.

El documento US 5.000.792 describe un detergente de poliesteramina que puede ser obtenido haciendo reaccionar dos partes de poli(ácidos hidroxicarboxílicos con 1 parte de dialquiletilenotriamina.

El documento US 4.171.959 describe una composición de combustible para motor que contiene sales de amonio cuaternario de una succinimida. La sal de amonio cuaternario tiene un contraión de un haluro, un sulfonato o un carboxilato.

Los documentos US 4.338.206 y US 4.326.973 describe composiciones de combustibles que contienen una sal de amonio cuaternario de una succinimida, en las que el ion de amonio es aromático heterocíclico (ion piridinio).

El documento US 4.108.858 describe un combustible o composición de aceite lubricante que contiene una poliolefina de C2 a C4 con un PM de 800 a 1.400 salificado con una sal de piridinio.

El documento US 5.254.138 describe una composición combustible que contiene un producto de reacción de un anhídrido polialquil-succínico con una sal de poliamino-hidroxialquil-amonio cuaternario.

El documento US 4.056.531 describe un aceite lubricante o combustible que contiene una sal de amonio cuaternario de un hidrocarburo con un PM de 350 a 3.000 unido a una trietiletilenodiamina. El contraion de sal de amonio cuaternario se selecciona entre haluros, fosfatos, alquilfosfatos, dialquilfosfatos, boratos, alquilboratos, nitritos, nitratos, carbonatos, bicarbonatos, alcanoatos Y o, O -dialquilditiofosfatos.

Los documentos US 4.253.980 y US 4.306.070 describe una composición combustible que contiene una sal de amonio cuaternario de un éster-lactona.

El documento US 3.778.371 describe un aceite lubricante o combustible que contiene una sal de amonio cuaternario de un hidrocarburo con un PM de 350 a 3.000 y los grupos restantes para el átomo de nitrógeno cuaternario se seleccionan entre el grupo de alquilo C1 a C20, hidroxialquilo C2 a C8, alquenilo C2 a C20 o grupos cíclicos.

Por lo tanto, la presente invención favorece un funcionamiento óptimo de un motor, es decir, una economía mejorada del combustible, una mejor conducción del vehículo, emisiones reducidas y un menor mantenimiento del motor reduciendo minimizando y controlando la formación de depósitos.

Muchas formulaciones como tintas, pinturas, bases de trituración y materiales plásticos requieren dispersantes eficaces para distribuir uniformemente un sólido en forma de partículas en un medio orgánico. El medio orgánico puede variar de un medio polar a uno no polar. Los dispersantes que contienen grupos básicos terminales como cadenas de poli(alquileno inferior) imina son bien conocidos y se preparan generalmente mediante reacción de la poliimina con cadenas de poliéster que contienen grupos ácidos terminales y la reacción da lugar a una mezcla de formas de amidas y sales. Sin embargo, muchos de estos dispersantes tienen rendimientos limitados respecto a las propiedades de viscosidad y estabilidad, que cuando son incorporados en tintas de impresión o pinturas proporcionan a las tintas y pinturas una características de flujo escasas. Por lo tanto, hay una necesidad de un dispersante capaz de proporcionar características de flujo aceptables y que tenga propiedades de estabilidad.

El documento US 5.721.358, que describe un procedimiento para la producción de ftalocianina de cobre usando un dispersante derivado de un dispersante de succinimida no salificada. El dispersante de succinimida es derivado de una alquilenamina y anhídrido de poliisobutileno-succínico.

La solicitud US 2003/0213410 describe un pigmento modificado con polímero que comprende un polímero con al menos un grupo carboxílico o sal del mismo y al menos un agente acoplante. El polímero incluye derivados de poliaminas que se han hecho reaccionar con un agente de acilación como anhídrido acético o succínico.

El documento GB 1.373.660 describe dispersantes de poliesteraminas que pueden ser obtenidos mediante reacción de poli(ácidos hidroxicarboxílicos) con diaminas, especialmente alquilenodiaminas y sus correspondientes sales.

Por lo tanto, sería ventajoso tener un dispersante con un rendimiento aceptable que, cuando es incorporado en tintas, revestimientos, bases para trituración, plásticos y pinturas, proporcione a las tintas, revestimientos, bases para trituración, plásticos o pinturas unas características de flujo aceptables.

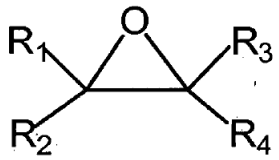
Sumario de la invención

Para los fines de esta solicitud, el producto de reacción expuesto en la presente memoria descriptiva puede ser descrito como un detergente o dispersante dependiendo del campo de uso. Por ejemplo, en el campo de aditivos de combustibles y/o lubricantes, el término detergente puede significar un aditivo que tiene la capacidad de mantener limpias partes del motor, mientras que en el campo de las tintas, revestimientos, bases `para trituración, plásticos y pinturas, el término dispersante puede significar un aditivo para distribuir uniformemente un sólido en forma de partículas en un medio orgánico.

La presente invención proporciona una composición que comprende una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario, en que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo, representado por la fórmula (IX), en combinación con un ácido



en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_{1-50}; y

en la que la amina sustituida con polialqueno tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 3.000 y es derivada de un poliisobutileno.

Se describe en la presente memoria descriptiva un método para proporcionar combustible a un motor de combustión interna que comprende:

A. suministrar a dicho motor:

i. un combustible que es líquido a temperatura ambiente; y

ii. una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y

b. un agente cuaternizante capaz de convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

Se describe la presente memoria descriptiva un método para lubricar un motor de combustión interna que comprende:

A. suministrar al cárter de dicho motor:

i. un aceite de viscosidad lubricante;

ii. una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario;

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

Se describe en la presente memoria descriptiva una composición que comprende: (i) un sólido en forma de partículas; (ii) un medio orgánico; (iii) una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario;

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

Se describe en la presente memoria descriptiva una pintura o composición de tinta que comprende un sólido en forma de partículas, un líquido orgánico, un aglutinante y una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario;

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

Se describe la presente memoria descriptiva una base para trituración que comprende un sólido en forma de partículas, un líquido orgánico y una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

Descripción detallada de la invención

Se describirán seguidamente diversas características y realizaciones preferidas a modo de ilustración no limitativa.

Campo de la invención

Esta invención incluye una sal de amonio cuaternario y, en particular, una composición combustible que incluye la sal de amonio cuaternario. La composición de la presente invención, minimiza, reduce y regula la formación de depósitos en el motor, lo que reduce el consumo de combustible, favorece la conducción, el mantenimiento del vehículo y reduce las emisiones, lo que posibilita el funcionamiento óptimo del motor.

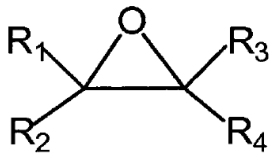
Combustible

La composición de la presente invención puede comprender un combustible que es líquido a temperatura ambiente y es útil en el suministro de combustible a un motor. El combustible es normalmente un líquido en condiciones ambientales, por ejemplo, a temperatura ambiente (20 a 30ºC). El combustible puede ser un combustible de hidrocarburo, un combustible de hidrocarburo o una mezcla de los mismos. El combustible de hidrocarburo puede ser un destilado del petróleo que incluye una gasolina como se define por la norma ASTM D4814 o un combustible diesel como se define por la norma ASTM D975. En una realización de la invención, el combustible es una gasolina y en otras realizaciones el combustible es una gasolina con plomo, o una gasolina sin plomo. En otra realización de esta invención el combustible es un combustible diesel. El combustible de hidrocarburo puede ser un hidrocarburo preparado mediante un procedimiento de gas a líquido para incluir, por ejemplo, hidrocarburos preparados mediante un procedimiento como el procedimiento de Fischer Tropsch. El combustible que no es hidrocarburo puede ser una composición que contiene oxígeno, a menudo denominada un oxigenato, que incluye un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico un nitroalcano o una mezcla de los mismos. El combustible que no es de hidrocarburo puede incluir, por ejemplo, metanol, etanol, metil-t-butil-éter, metil-etil-cetona, aceites transesterificados y/o grasas de vegetales y animales como éster metílico de semilla de soja y éster metílico de soja y nitrometano. En diversas realizaciones de esta invención el combustible puede tener un contenido de oxigenato sobre una base en peso que es de 1 por ciento en peso o 10 por ciento en peso o 50 por ciento en peso o hasta 85 por ciento en peso. Las mezclas de combustibles de hidrocarburos y no hidrocarburos pueden incluir, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol, combustible diesel y etanol y combustible diesel y un aceite vegetal transesterificado como éster metílico de colza. En una realización de la invención, el combustible líquido puede ser una emulsión de agua en un combustible de hidrocarburo, un combustible que no es de hidrocarburo o una mezcla de los mismos. En diversas realizaciones de esta invención, el combustible puede tener un contenido de azufre sobre una base en peso que es de 5.000 ppm o menos, 1.000 ppm o menos, 300 ppm o menos, 200 ppm o menos, 30 ppm o menos o 10 ppm o menos. En otra realización, el combustible puede tener un contenido de azufre sobre una base en peso de 1 a 100 ppm. En una realización, el combustible contiene 0 ppm a 1.000 ppm o 0 a 500 ppm, o 0 a 100 ppm, o 0 a 50 ppm, o 0 a 25 ppm o 0 a 10 ppm o 0 a 5 ppm de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o sus mezclas. En otra realización, el combustible contiene 1 a 10 ppm en peso de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o sus mezclas. Es bien conocido en la técnica que un combustible que contiene metales alcalinos, metales alcalinotérreo, metales de transición o sus mezclas tiene una mayor tendencia a formar depósitos y, por lo tanto, ensuciar o obstruir los inyectores. El combustible de la invención puede estar presente en una composición combustible en una cantidad principal que es generalmente de más de 50 por ciento en peso y, en otras realizaciones, está presente a más de 90 por ciento en peso, más de 95 por ciento en peso, más

de 99,5 por ciento en peso o más de 99,8 por ciento en peso.

Sal de amonio cuaternario

La composición de la presente invención comprende una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de: (a) una amina sustituida con alquileno que tiene al menos un grupo amino terciario; (b) un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario, en que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo, representado por la fórmula (IX), en combinación con un ácido



en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_{1-50}; y

en la que la amina sustituida con polialqueno tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 3.000 y es derivada de un poliisobutileno.

Ejemplos de la sal de amonio cuaternario y métodos para prepararla se describen en las siguientes patentes, que se incorporan como referencia a la presente memoria descriptiva, US 4.253.980, US 3.778.371, US 4.171.959, US 4.326.973, US 4.338.206 y US 5.254.138.

Amina sustituida con polialqueno

Las aminas sustituidas con polialquenos que tienen al menos un grupo amino terciario de la presente invención son derivadas de un poliisobutileno y una amina como amoníaco, monoaminas, poliaminas o sus mezclas. Pueden ser preparadas mediante una diversidad de métodos como los descritos con posterioridad.

Un método de preparación de una amina sustituida con polialqueno incluye hacer reaccionar un polímero de olefina halógenada con una amina, como se describe en las patentes de EE.UU. 3.275.554, 3.438.757, 3.454.555, 3.565.804, 3.755.443 y 3.822.289.

Otro método de preparación de una amina sustituida con polialqueno incluye la reacción de una olefina hidroformilada con una poliamina e hidrogenar el producto de reacción, como se expone en las patentes de EE.UU. 5.567.845 y 5.496.383.

Otro método de preparación de una amina sustituida con polialqueno incluye convertir un polialqueno por medio de un reactivo de epoxidación convencional con o sin un catalizador, en forma del correspondiente epóxido y convertir el epóxido en la amina sustituida con polialqueno mediante reacción con amoníaco o una amina bajo las condiciones de aminación reductora, como se expone en la patente de EE.UU. 5.350.429.

Otro método para preparar una amina sustituida con polialqueno incluye la hidrogenación de un β-aminonitrilo, que se prepara haciendo reaccionar una amina con un nitrilo, como se describe en la patente de EE.UU. 5.492.641.

Todavía, otro método para preparar una amina sustituida con polialqueno incluye hidroformilar un polibuteno o poliisobutileno con un catalizador como rodio o cobalto en presencia de CO y H_2 a presiones y temperaturas elevadas, como se describe en la patente de EE.UU. 4.832.702.

Los métodos anteriores para la preparación de una amina sustituida con polialqueno son para fines ilustrativos solamente y no se quiere decir que sea una lista exhaustiva. Las aminas sustituidas con polialquenos de la presente invención no están limitadas en su alcance a los métodos de su preparación descritos con anterioridad.

El sustituyente de polialqueno de la amina sustituida con polialqueno es derivado de poliisobutileno.

En una realización, las aminas que pueden ser usadas parar preparar la amina sustituida con polialqueno incluyen amoníaco, monoaminas, poliaminas o sus mezclas, incluidas mezclas de diferentes monoaminas, mezclas de diferentes poliaminas y mezclas de monoaminas y poliaminas (que incluyen diaminas). Las aminas incluyen aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas.

Las monoaminas y poliaminas se caracterizan por la presencia en su estructura de al menos un grupo H-N<. Por lo tanto, tienen al menos un grupo amino primario (por ejemplo, H_2N-) o secundario (por ejemplo, H-N<). Las aminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas.

Las monoaminas están sustituidas generalmente con un grupo hidrocarburo que tiene 1 a aproximadamente 50

átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden ser alifáticos y exentos de insaturación acetilénica y contienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Son particularmente preferidos los radicales de hidrocarburos alifáticos saturados que contienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono.

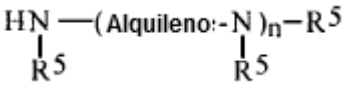
En una realización, las monoaminas, pueden estar representadas por la fórmula HMR^1R^2, en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono y R^2 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas adecuadas incluyen metilamina, etilamina, dietilamina, 2-etilexilamina, di-(2-etilexil)amina, N-butilamina, di-n-butilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metil-laurilamina y oleilamina.

Las monoaminas aromáticas incluyen aquellas monoaminas en las que un átomo de carbono de la estructura del anillo aromático está directamente unido al átomo de nitrógeno de la amina. El anillo aromático será habitualmente un anillo aromático mononuclear (es decir, uno derivado de benceno) pero puede incluir anillos aromáticos condensados, especialmente los derivados de naftaleno. Ejemplos de monoaminas aromáticas incluyen: anilina, di-para-metilfenil)amina, naftilamina y N-(n-butil)anilina. Ejemplos de monoaminas alifáticas sustituidas, cicloalifáticas sustituidas y heterocíclicas sustituidas incluyen: para-dodecilanilina, naftilamina sustituida con ciclohexilo y anilina sustituida con tienilo, respectivamente.

Las hidroxi-aminas están también incluidas en la clase de monoaminas útiles. Estos compuestos son análogos sustituidos con hidroxihidrocarbilo de las monoaminas anteriormente mencionadas. En una realización, las hidroxi-monoaminas pueden estar representadas por la fórmula HNR^3R^4, en la que R^3 es un radical alquilo hidroxi-sustituido de hasta 30 átomos de carbono y en una realización hasta 10 átomos de carbono y R^4 es un radical alquilo hidroxi sustituido de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas hidroxi-sustituidas incluyen: etanolamina, di-3-propanolamina, 4-hidroxibutilamina, dietanolamina y N-metil-2-hidroxipropilamina.

En otra realización, la amina de la amina sustituida con polialqueno puede ser una poliamina. La poliamina puede ser alifática, cicloalifática, heterocíclica o aromática. Ejemplos de las poliaminas incluyen: alquileno-poliaminas, poliaminas que contienen hidroxi, arilpoliaminas y poliaminas heterocíclicas.

Las alquileno-poliaminas incluyen las representadas por la fórmula



en la que n varía en el intervalo de 1 a aproximadamente 10 y, en una realización de 2 a aproximadamente 7 y en una realización de 2 a aproximadamente 5 y el grupo “alquileno” tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y en una realización de 2 a aproximadamente 6 y en una realización de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono. R^5 es independientemente hidrógeno, un grupo alifático hidroxi- o amino-sustituido de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Normalmente R^5 es H o alquilo inferior (un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono) lo más normalmente H. Estas alquileno-poliaminas incluyen: metileno-poliamina, etileno-poliaminas, butileno-poliaminas, propileno-poliaminas, pentileno-poliaminas, hexileno-poliaminas y heptileno-poliaminas. Los homólogos superiores de estas aminas y piperazinas aminoalquil-sustituidas relacionadas están también incluidos.

Las alquileno-poliaminas específicas útiles para preparar las aminas sustituidas con polialquenos de esta invención incluyen: etileno-diamina, dietileno-triamina, trietileno-tetramina, tetraetileno-pentamina, propileno-diamina, 3-dimetilaminopropilamina, trimetileno-diamina, hexametileno-diamina, decametileno-diamina, octametileno-diamina, di(heptametileno)triamina, tripropileno-tetramina, pentaetileno-hexamina, di-trimetileno-triamina), N-(2-aminoetil)piperazina y 1,4-bis(2-aminoetil)piperazina.

Las etileno-poliaminas, como las anteriormente mencionadas, son especialmente útiles por razones de coste y eficacia. Estas poliaminas se describen en detalle bajo el encabezado “Diamines and Higher Amines" en la Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othemer, Volumen 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons, 1965. Estos compuestos se preparan de la forma más conveniente mediante la reacción de un cloruro de alquileno con amoníaco o mediante reacción de una etileno-imina con un reactivo de abertura del anillo como amoníaco. Estas reacciones dan lugar a la producción de las mezclas algo más complejas de alquileno-poliaminas, que incluyen productos de condensación cíclicos como piperazinas.

Otros tipos útiles de mezclas de poliaminas son las que resultan de la separación de las mezclas de poliaminas anteriormente descritas para dejar como residuo lo que se denomina a menudo “productos de cola de poliaminas”. En general, los productos de cola de alquileno-poliaminas se pueden caracterizar por tener menos de dos, habitualmente menos de 1% (en peso) de material con punto de ebullición por debajo de aproximadamente 200ºC. Una muestra típica de estos productos de cola de etileno-poliaminas obtenidas de la empresa Dow Chemical

Company de Freeport Texas denominada “E-100” tiene una densidad específica a 15,6ºC de 1,0168, un porcentaje de nitrógeno en peso de 33,15 y una viscosidad a 40ºC de 121 centistokes. Un análisis de cromatografía gaseosa de esta muestra contiene aproximadamente 0,93% de “terminaciones ligeras” (lo más probablemente DETA), 0,72% de TETA, 21,74% de tetraetileno-pentamina y 76,71% de pentaetilenohexamina y superiores (en peso). Estos productos de cola de alquilenopoliaminas incluyen productos de condensación cíclicos como piperazina y análogos superiores de dietilenotriamina o trietilenotriamina.

Las poliaminas que contienen hidroxi pueden incluir: hidroxialquil-alquileno-poliaminas que tienen 1 o más sustituyentes hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno. Estas poliaminas pueden ser preparadas haciendo reaccionar las alquilenopoliaminas anteriormente descritas con uno o más óxidos de alquileno (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno). Pueden ser usados también productos de reacción similares de óxido de alquileno-alcanolamina como los productos de reacción preparados haciendo reaccionar alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias con epóxidos de etileno, propileno o superiores en una relación en moles de 1:1 a 1:2. Las relaciones de los reactantes y las temperaturas para llevar a cabo estas reacciones son conocidas por los expertos en la técnica.

En una realización, las alquileno-poliaminas sustituidas con hidroxialquilo pueden ser aquellas en las que el grupo hidroxialquilo es un grupo hidroxialquilo inferior, por ejemplo, que tiene menos de ocho átomos de carbono. Ejemplos de estas poliaminas sustituidas con hidroxialquilo incluyen: N-(2-hidroxietil)etileno-diamina (también conocida como 2-(2-aminoetilamino)etanol), N,N-bis(2-hidroxietil)etileno-diamina, 1-(2-hidroxietil)piperazina, dietileno-triamina sustituida con monohidroxipropilo, tetraetilenopentamina sustituida con dihidroxipropilo y N-(3-hidroxibutil)tetrametileno-diamina.

Las aril-poliaminas son análogas a las monoaminas aromáticas anteriormente mencionadas excep`to en cuanto a la presencia en su estructura de otro átomo de nitrógeno de amino. Algunos ejemplos de aril-poliaminas incluyen N,N’-di-n-butil-para-fenileno-diamina y bis-(para-aminofenil)metano.

Las mono-y poli-aminas heterocíclcicas pueden incluir: aziridinas, azetidinas, azolidinas, piridinas, pirroles, índoles, piperidinas, imidazoles, piperazinas, isoindoles, purinas, morfolinas, tiomorfolinas, N-aminoalquilmorfolinas, N-aminoalquiltiomorfolinas, N-aminoalquilpiperazinas, N,N’-diamino-alquilpiperazinas, azetinas, azocinas, azoninas, azecinas, y tetra-, di- y per-hidro-derivados de cada una de las anteriores y mezclas de dos o más de estas aminas heterocíclicas. Las aminas heterocíclicas típicas son las aminas heterocíclicas saturadas de 5 y 6 miembros que contienen solamente nitrógeno, oxígeno y/o azufre en el anillo heterocíclico, especialmente las piperidinas, piperazinas, tiomorfolinas, morfolinas, pirrolidinas. Son especialmente preferidas piperidina, piperidinas sustituidas con aminoalquilo, piperazinas, sustituidas con aminoalquilo, morfolina, morfolinas sustituidas con aminoalquilo, pirrolidina y pirrolidinas sustituidas con aminoalquilo. Habitualmente, los sustituyentes aminoalquilo están sustituidos en un átomo de nitrógeno que forma parte del anillo heterocíclico. Ejemplos específicos de estas aminas heterocíclicas incluyen. N-aminopropilmorfolina, n-aminoetilpiperazina y N,N’-diaminoetilpiperazina. Son también útiles las poliaminas hidroxi-heterocíclicas, ejemplos de las cuales incluyen: N-(2-hidroxietil)cicloexilamina, 3-hidroxiciclopentilamina, parahidroxi-anilina y N-hidroxietilpiperazina.

Ejemplos de aminas sustituidas con polialquenos pueden incluir poli(propileno)amina, poli(buteno)amina, N,N-dimetilpoliisobutilenoamina; N-polibutenomorfolina, N-poli(buteno9etilenodiamina, N-poli(propileno)trimetilenodiamina, N-poli(buteno)dietilenotriamina, N’,N’-poli(buteno)tetraetilenopentamina y N,N-dimetil-N’-poli(propileno)-1,3-propilenodiamina.

El peso molecular medio numérico de la amina sustituida con polialqueno varía en el intervalo de 500 a 3.000 y, en una realización, puede variar en el intervalo de 1.000 a 1.500.

Cualquiera de las aminas sustituidas con polialquenos anteriores que son aminas secundarias o primarias, pueden ser aminas alquiladas a terciarias usando agentes de alquilación, descritos también en la presente memoria descriptiva con posterioridad como agentes cuaternizantes, como dialquil-sulfatos, haluros de alquilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, hidrocarbil-epóxidos en combinación con un ácido y sus mezclas. Cuando se usan ciertos agentes cuaternizantes, como haluros de alquilo o dialquil-sulfatos, puede ser necesario proporcionar una base o un agente básico como carbonato de sodio o hidróxido de sodio para liberar la amina de su sal protonada antes de la alquilación para proporcionar la amina terciaria libre. Las aminas primarias requieren dos equivalentes de agente de alquilación y dos equivalentes de base para conseguir una amina terciaria. En una realización, la alquilación de una amina primaria se puede hacer a menudo en cuatro etapas sucesivas, en primer lugar en un tratamiento con el agente de alquilación y seguidamente un segundo tratamiento con una base y seguidamente repetir ambas etapas. En otra realización, la alquilación de una amina primaria se puede hacer en una etapa, por ejemplo, usando dos moles de haluro de alquilo en presencia de un exceso de base heterogénea como carbonato de sodio. La alquilación exhaustiva de una poliamina se puede hacer de una manera similar usando una cantidad de agente de alquilación igual o en exceso de los equivalentes de átomos de hidrógeno en los átomos de nitrógeno de la amina y un exceso de base. En una realización, la poliamina es parcialmente alquilada a una amina terciaria antes de la cuaternización.

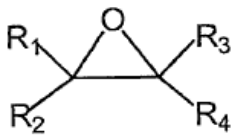
En otra realización, la alquilación de aminas primarias y aminas secundarias a aminas terciarias se puede realizar también usando epóxidos. Al contrario que con los haluros de alquilo, cuando se usa un epóxido, no se necesita ningún tratamiento con base para conseguir la amina libre. Normalmente, cuando se alquilan aminas usando epóxidos, se usaría al menos un molde epóxido por cada átomo de hidrógeno en la amina (por ejemplo, una amina primaria simple como R-NH_2 necesitaría dos moles de epóxido). En la alquilación a la amina terciaria con un epóxido, no se necesita ningún ácido o base adicional.

Agente cuaternizante

La composición de la presente invención contiene un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino en un átomo de nitrógeno cuaternario, en que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo, representado aquí por la fórmula (IX), en combinación con un ácido. Cuando la amina sustituida con polialqueno contiene solamente grupos aminos primarios o secundarios, es necesario alquilar al menos uno de los grupos aminos primarios o secundarios a un grupo amino terciario como se describió anteriormente.

En una realización, la alquilación de aminas primarias y aminas secundarias o mezclas con aminas terciarias pueden ser exhaustivamente o parcialmente alquiladas a una amina terciaria y adicionalmente alquiladas a una sal cuaternaria, todo en una etapa. En esta etapa única, es necesario tener apropiadamente los átomos de hidrógeno en los átomos de nitrógeno y proporcionar base o ácido en la medida necesaria (por ejemplo, la alquilación hasta la amina terciaria requiere la separación (neutralización) del átomo de hidrógeno (protón) del producto de la alquilación). Con agentes de alquilación como dialquil-sulfatos, el producto de alquilación de una amina primaria o secundaria es una sal protonada y necesita una fuente de base para liberar la amina y la continuación hasta la sal cuaternaria con estos agentes requiere la alquilación de la amina terciaria y el producto es el monometil-sulfato de amonio cuaternario. Por ejemplo, los epóxidos como agentes de alquilación hacen tanto la alquilación como la neutralización, de forma que el producto de alquilación es ya la amina libre. Para continuar hasta la sal cuaternaria con epóxidos, es necesario proporcionar un equivalente de un ácido para proporcionar un protón para el grupo hidroxi y un contra-anión para la sal.

El agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo, representado por la siguiente fórmula, en combinación con un ácido:



(IX)

En la que R^1, R^2, R^3 y R^4 pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_{1-50}.

Ejemplos de hidrocarbil-epóxidos pueden incluir: óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estilbeno y epóxido C_{2-50}.

Fluidizador

La composición de la presente invención puede contener adicionalmente un fluidizador.

En una realización, el fluidizador puede ser una polieteramina, que puede estar representada por la fórmula $R[OCH_2CH(R^1)]_nA$ en la que R es un grupo hidrocarbilo, R^1 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo de 1 a 16 átomos de carbono y sus mezclas, n es un número de 2 a aproximadamente 50 y A se selecciona entre el grupo que consiste en $O\text{-}OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ y $-NR^3R^3$, en que cada R^2 es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo y cada R^3 es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo o $-[R^4N(R^5)]_pR^6$, en que R^4 es alquileno C_2-C_{10}, R^5 y R^6 son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo y p es un número de 1-7. Estas polieteraminas pueden ser preparadas condensando inicialmente un alcohol o alquilfenol con un óxido de alquileno, mezcla de óxidos de alquileno o con varios óxidos de alquileno de una forma secuencial en una relación en moles de 1:2-50 de compuesto hídrico a óxido de alquileno para formar un intermedio de poliéter. La patente de EE.UU. 5.094.667 proporciona condiciones de reacción para preparar un intermedio de poliéter. En una realización, los alcoholes pueden ser lineales o ramificados de 1 a 30 átomos de carbono, en otra realización de 6 a 20 átomos de carbono y, todavía en otra realización, de 10 a 16 átomos de carbono. El grupo alquilo de los alquil-fenoles puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, en otra realización de 10 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de los óxidos de alquileno incluyen óxido de etielno, óxido de propileno u óxido de butileno. El número de unidades de óxido de alquileno en el intermedio de poliéter puede ser 10-35 o 18-27. El intermedio de poliéter puede ser convertido en una polieteramina mediante aminación con amoníaco, una amina o una poliamina para formar una polieteramina del tipo en que A es $-NR^3R^3$. La solicitud de patente publicada EP310875 proporciona condiciones de reacción para la reacción de aminación. Alternativamente, el intermedio de poliéter puede ser convertido también en una

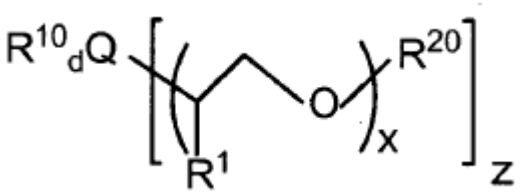
polieteramina del tipo en que A es $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ mediante reacción con acrilonitrilo seguido de hidrogenación. La patente de EE.UU. 5.094.667 proporciona condiciones de reacción para la cianoetilación y posterior hidrogenación. Las polieteraminas en las que A es $-OCH_2CH_2CH_2NH_2$ son normalmente preferidas. Ejemplos comerciales de polieteraminas son la gama Techron® de la empresa Chevron y la gama Jeffamine® de la empresa Huntsman.

En otra realización, el fluidizador puede ser un poliéter, que puede estar representado por la fórmula $R^7O[CH_2CH(R^8)O]_qH$ en la que R^7 es un grupo hidrocarbilo, R8 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo de 1 a 16 átomos de carbono y sus mezclas y q es un número de 2 a aproximadamente 50. Las condiciones de reacción para la preparación así como las diversas realizaciones de los poliéteres se presentan con anterioridad en la descripción de la polieteramina para el intermedio de poliéter. Un ejemplo comercial de un poliéter es la serie Lyondell ND®. Otros poliéteres adecuados están también disponibles en la empresa Dow Chemicals, Huntsman, y en la empresa ICI.

Todavía, en otra realización, el fluidizador puede ser un poli-(oxialquileno)-aminocarbamato terminado con hidrocarbilo como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.503.644.

Todavía, en otra realización, el fluidizador puede ser un alcoxilato, en que el alcoxilato puede comprender: (i) un poliéter que contiene dos o más grupos terminales éster; (ii) un poliéter que comprende uno o más grupos éster o uno o más grupos éter terminales o (iii) un poliéter que contienen uno o más grupos éster y uno o más grupos amino terminales en que el grupo terminal se define como un grupo colocado dentro de cinco átomos de carbono u oxígeno conectores desde el extremo del polímero. La conexión se define como la suma de los átomos de carbono y oxígeno conectores en el polímero o grupo terminal.

Un alcoxilato puede estar representado por la fórmula:



En la R^{10} es H TC(O)- o un grupo hidrocarbilo C_{1-36}, en que T es una mezcla de hidrocarbilo de ácidos grasos de C_{1-36} en ácido graso de sebo o un ácido graso exento de ácido resínico; R^{20} es H, A, VC(O)- o sus mezclas en que A se selecciona entre el grupo que consiste en $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ y $-NR^3R^3$ en que cada R^2 es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo y cada R^3 es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo o $-[R^4N(R^5)]_pR^6$ en que R^4 es alquileno C_2-C_{10}, R^5 y R^6 son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo y p es un número de -7, W es un grupo hidrocarbilo C_{1-36}; R^1 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo de 1 a 16 átomos de carbono; X es un número entero de 1 a 36; Z es un número entero de 1 a 3; Q puede ser O o N; con la condición de que si Q es N entonces d puede ser un número entero de 0 a 2 y Z es el número entero 3-d; si Q es U entonces d puede ser un número entero de 0 a 1 y Z es el número entero 2-d y si Q es O y R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-36} entonces R^2 es WC (O)-.

Ejemplos del alcoxilato pueden incluir: poli(óxido de propileno (22-24)-éter-amina) iniciada con alcohol C_{12-15}, Bayer ACTACLEAR ND21-A® (poli(óxido de propileno) (22-24)-éter-ol iniciado con alcohol C_{12-15}), poli(óxido de propileno(22-24)-éster-ol iniciado con ácido graso de aceite de sebo, poli(óxido de propileno (23-25)-éter-éster de ácido graso de sebo iniciado con butanol, poli(óxido de propileno (23-25)-éter-ol) iniciado con dioleato de glicerol, poli(óxido de propileno (33-34)-éter-éster de ácido graso de sebo) iniciado con propilenglicol, poli(óxido de popileno (22-24)-éster-ol) iniciado con ácido graso de sebo y poli(óxido de propielno (22-24)-éter-éster de ácido graso de sebo) iniciado con alcohol C_{12-15}.

Estos alcoxilatos pueden ser preparados a partir de la reacción de un ácido graso como ácidos grasos de aceites de sebo (TOFA), es decir, la mezcla de ácidos grasos predominantemente oleico y linoleico y contiene ácidos resínicos residuales o ácido de sebo, es decir, la mezcla de ácidos grasos predominantemente esteárico, palmítico y oleico con un poliéter terminado con alcohol como propilenglicol en presencia de un catalizador ácido, habitiualmente ácido metanosulfónico. Estos alcoxilatos pueden ser preparados también a partir de la reacción de dioleato de glicerol y óxido de propileno en presencia de un catalizador.

Aceite de viscosidad lubricante

La composición de la presente invención puede contener un aceite de viscosidad lubricante. El aceite de viscosidad lubricante incluye aceites naturales o sintéticos de viscosidad lubricante, aceite derivado de hidrocraqueo, hidrogenación, hidroacabado, aceites sin refinar, refinados, y re-refinados o una mezcla de los mismos. En una realización, el aceite de viscosidad lubricante es un fluido portador para los antiguos dispersantes Y7o otros para el

rendimiento.

Los aceites naturales incluyen aceites animales, aceites vegetales, aceites minerales o mezclas de los mismos. Los aceites sintéticos incluyen un aceite de hidrocarburo, un aceite basado en silicio, un éster líquido de ácido que contienen fósforo. Los aceites sintéticos pueden ser producidos mediante reacciones de Fischer-Tropsch y normalmente pueden ser hidrocarburos o ceras de Fischer-Tropsch hidrosomerizados.

Los aceites de viscosidad lubricante pueden ser definidos también como se específica por la entidad American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines. En una realización, el aceite de viscosidad lubricante comprende API grupo I, II, III, IV, V o una mezcla de los mismos y, en otra realización, API grupo I, II, III, o sus mezclas.

Componentes diversos

La composición comprende opcionalmente uno o más aditivos de rendimiento adicionales. Los aditivos de rendimiento pueden incluir: desactivadores de metales, detergentes, dispersantes, modificadores de la viscosidad, modificadores del rozamiento, modificadores de la viscosidad dispersante, agentes de presiones extremas, agentes antidesgaste, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, inhibidores de espuma, desemulsionantes, depresores del punto de descongelación, aceites de hinchamiento herméticos, polímeros para el control de las ceras, inhibidores de la formación de depósitos, inhibidores de hidratos de gases y sus mezclas.

La cantidad combinada total de compuestos aditivos de rendimiento adicionales presentes sobre una base exenta de aceite varía en el intervalo de 0% p a 25% p o de 0,01% p a 20% p de la composición. No obstante, pueden estar presentes uno o más de otros aditivos de rendimiento, es común que los otros aditivos de rendimiento estén presentes en cantidades diferentes en relación unos a otros.

En una realización, la composición puede estar en una cantidad formadora de concentrado. Si la presente invención puede estar en la forma de un concentrado que puede estar combinado con aceite adicional para formar, en su totalidad o en parte, un lubricante y/o combustible líquido acabado), la relación de aditivo de la invención y/o otros aditivos de rendimiento adicionales en un aceite de viscosidad lubricante y/o combustible líquido respecto a aceite diluyente está en el intervalo de 80:20 a 10:90 en peso.

Los antioxidantes incluyen ditiocarbamatos de molibdeno, olefinas sulfuradas, fenoles con impedimento estérico, difenilaminas; los detergentes incluyen neutros o con exceso de bases, newtonienos o no newtonienos, sales básicas de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición con uno o más felatos, feratos sulfurados, sulfonatos, ácidos carboxílicos, ácidos de fósforo, ácidos mono- y/o di-tiofosfórico, alquilsalicilatos y salixaratos.

Los dispersantes incluyen alquenil-succinimida de cadena larga N-sustituida así como una versión posteriormente tratada de la misma, los dispersantes posteriormente tratados incluyen los de una reacción con úrea, tioúrea, dimercaptotiadiazoles, disulforo de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro y compuestos de fósforo.

Los agentes antidesgaste incluyen: tiofosfatos metálicos, especialmente dialquilditiofosfatos de zinc; ésteres de ácido fosfórico o una sal del mismo; fosfitos y ésteres carboxílicos que contienen fósforo, éteres y amidas.

Los agentes anti-rozamiento incluyen: sulfuros y polisulfuros orgánicos disulfuro de bencilo, disulfuro de bis-clorobencilo), tetrasulfuro de dibutilo, polisulfuro de di-butilo terciario, sulfuro de di-terc-butilo, aductos de 10-alder sulfurados o sulfenil N',N-dialquil-ditiocarbonatos de alquilo.

Los agentes para presiones extremas (EP) incluyen: cera clorada; sulfuros y polisulfuros orgánicos como, disulfuro de bencilo, disulfuro de bis-(clorobencilo), tetrasulfuro de dibutilo, éster metílico sulfurado de ácido oleico, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, terpeno sulfurado y productos de 16-alder sulfurados; hidrocarburos fosfosulfurados y tiocarbamatos metálicos como dioctil ditiocarbamato de zinc.

Los modificadores de rozamiento incluyen: aminas grasas; ésteres como ésteres de glicerolborados; ésteres parciales de glicerol como monooleato de glicerol; fosfitos grasos; amidas de ácidos grasos; epóxidos grasos; epóxidos grasos borados; aminas grasas alcoxiladas; aminas grasas alcoxiladas y boradas; sales metálicas de ácidos grasos; imidazolinas grasas; productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquileno-poliaminas y sales de aminas y ácidos alquilfosfóricos.

Los modificadores de la viscosidad incluyen: copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno; polímeros de etileno-propileno, poliisobutenos, polímeros de estireno-isopreno hidrogenados, polímeros de isopreno hidrogenados, ésteres de polimetacrilato-ácido, ésteres de poliacrilato-ácido, polialquil-estirenos, copolímeros de alquenil-aril-dienos conjugados, poliolefinas, poli(metacrilatos de alquilo) y ésteres de copolímeros de anhídrido maleico-estireno.

Los modificadores de la viscosidad dispersante (a menudo denominados DVM incluyen: poliolefinas funcionalizadas,

por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno que han sido funcionalizados con el producto de reacción de anhídrido maleico y una amina; un polimetacrilato funcionalizado con una amina; y copolímeros de estireno-anhídrido maleico reaccionados con una amina.

Los inhibidores de la corrosión incluyen: octanoato de octilamina; producto de condensación de ácido o anhídrido dodecenil-succínico y un ácido dodecenil-succínico y un ácido graso como ácido oleico con una poliamina.

Los desactivadores de metales incluyen: derivados de dimercaptotiodiazol, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles o 2-alquilditiobenzotiazoles.

Los inhibidores de la formación de espuma incluyen copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilexilo y, opcionalmente, acetato de vinilo.

Los desemulsionantes incluyen polietilenglicoles, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y polímeros de óxido de etileno-óxido de propileno; los depresores del punto de congelación incluyen ésteres de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos y poliacrilamidas.

Los agentes de hichamiento herméticos incluyen Exxon Necton-37® (FN 1380) y Exxon Mineral Seal Oil.

Aplicación industrial

En una realización, la presente invención es útil como un combustible líquido para un motor de combustión interna. El motor de combustión interna incluye motores de ignición por chispa e ignición por compresión; ciclos de dos tiempos o cuatro tiempos; combustible líquido suministrado a través de inyección directa, inyección indirecta, inyección por orificios y carburador; sistemas de inyectores common rail y unitarios; motores de acción ligera (por ejemplo, coche de pasajeros) y enérgica (por ejemplo, camiones comerciales); y motores alimentados con combustibles de hidrocarburos y no hidrocarburos y sus mezclas. Los motores pueden ser parte de sistemas de emisiones integradas que incorporen elementos como sistemas EGR; tratamiento posterior que incluye catalizador de 3 vías, catalizador de oxidación, absorbedores y catalizadores de NO_x, filtros de partículas no catalizados que emplean opcionalmente un catalizador portado por el combustible; ritmo variable de válvulas y conformación del ritmo y velocidad de inyección.

En otra realización, la presente invención es útil en revestimientos, tintas, bases de trituración, plásticos y pinturas, especialmente pinturas con alto contenido de sólidos; tintas, especialmente tintas de impresión Offset, grabado y serigrafía, tintas curables por radiación; procedimientos cerámicos no acuosos, especialmente procedimientos de tipo de revestimiento por cinta, cuchilla limpiadora, extrusión y moldeo por inyección; materiales compuestos, productos cosméticos, adhesivos y materiales plásticos. Adicionalmente, la composición de la presente invención es un dispersante eficaz para distribuir uniformemente un sólido en forma de partículas en un medio orgánico. Ejemplos de sólidos en forma de partículas adecuados, son pigmentos para tintas disolventes; pigmentos, diluyentes y materiales de carga para pinturas y materiales plásticos; colorantes dispersos; agentes abrillantadores ópticos y componentes auxiliares textiles para baños de tintes disolventes, tintas y otros sistemas de aplicación de disolventes; sólidos para lodos de perforación basados en aceite y emulsiones inversas; partículas de suciedad y sólidas en fluidos de limpieza en seco; materiales cerámicos en forma de partículas; materiales magnéticos y medios de registro magnéticos; fibras como vidrio, acero, carbono y boro para materiales compuestos; y biocidas, productos agroquímicos y farmacéuticos que son aplicados como dispersiones en medios orgánicos.

En una realización, la invención proporciona una composición que comprende (i) un sólido en forma de partículas; (ii) un medio orgánico y (iii) una sal de amonio cuaternario, que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

En una realización, el medio orgánico es un líquido orgánico o un material de plástico. En una realización, la composición es como se reivindica en la reivindicación 1 en la que el líquido orgánico comprende al menos 0,1% en peso de un líquido orgánico polar basado en el líquido orgánico total.

En una realización, el sólido en forma de partículas es un pigmento.

En una realización, la invención proporciona una composición de pintura o tinta que comprende un sólido en forma de partículas, un líquido orgánico, un aglutinante y una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

El aglutinante es un material polímero capaz de unir la composición tras la volatilización del líquido orgánico. Los aglutinantes son materiales polímeros que incluyen materiales naturales y sintéticos. En una realización, los aglutinantes incluyen poli(met) acrilatos, productos poliestirénicos, poliésteres, poliuretanos, productos alquídicos, polisacáridos como celulosa y proteínas naturales como caseína. En una realización, el aglutinante puede estar presente en la composición a más de 100% basado en la cantidad de sólido en forma de partículas, más de 200%, más de 300% o más de 400%.

En una realización, la invención proporciona una base de trituración que comprende un sólido en forma de partículas, un líquido orgánico y una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario;

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario.

En una realización, el sólido es un pigmento orgánico de cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos descritos, por ejemplo, en la tercera edición del Colour Index (1971) y revisiones posteriores, y complementos del mismo, en el capítulo titulado "Pigments". Ejemplos de pigmentos orgánicos son los de las series azoicos, disazoicos, azoicos condensados, tioíndigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona y ftalocianina especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares y también lacas de colorantes ácidos, básicos y mordientes. El negro de carbón, aunque estrictamente es inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en sus propiedades dispersantes. En una realización, los pigmentos orgánicos son ftalocianinas, especialmente ftalocianinas de cobre, compuestos monoazoicos, dixazoicos, indantronas, antrantonas, quinacridonas y negros de carbón.

Los componentes sólidos inorgánicos incluyen: diluyentes y materiales de carga como talco, caolín, sílice, baritas y yeso; materiales cerámicos en forma de partículas como alúmina, sílice, circonia, titania, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio-aluminio y titanatos metálicos; materiales magnéticos en forma de partículas como los óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente hierro y cromo, por ejemplo, gamma-fe_2O_3, Fe_3O_4, óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, especialmente ferritas de bario y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto, cobre y sus aleaciones.

En una realización, el medio orgánico, que puede estar presente con la composición del producto de reacción de la invención y un sólido en forma de partículas, es un material de plástico. En otra realización, el medio orgánico puede ser un líquido orgánico. El líquido orgánico puede ser un líquido orgánico polar o no polar. En una realización, los líquidos orgánicos no polares son compuestos que contienen grupos alifáticos, grupos aromáticos o sus mezclas. Los líquidos orgánicos no polares incluyen hidrocarburo aromáticos no halogenados (por ejemplo, tolueno y xileno), hidrocarburos aromáticos halogenados (por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno o clorotolueno), hidrocarburos alifáticos no halogenados (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono completamente y parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, diclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo o tricloroetano) y productos orgánicos no polares naturales (por ejemplo, aceites vegetales, aceite de girasol, aceite de linaza, terpenos y glicéridos). En una realización, las resinas termoplásticas incluyen: poliolefinas, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, productos poliestirénicos, poli(met)acrilatos, celulosas y derivados de celulosa. Las composiciones pueden ser preparadas mediante un cierto número de vías pero la mezcladura en estado fundido y la combinación de sólidos en seco son métodos típicos. Si se desea, las composiciones pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, resinas (en las que éstas ya no constituyen el medio orgánico), aglutinantes, agentes fluidizantes, agentes anti-sedimentación, plastificantes, tensioactivos, antiespumantes, modificadores de la reología, agentes niveladores, modificadores de brillo y conservantes.

Se puede preparar una dispersión mediante cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Por tanto, el sólido en forma de partículas, el medio orgánico y el dispersante pueden ser mezclados en cualquier orden, la mezcla puede ser seguidamente sometida a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido hasta un tamaño apropiado, por ejemplo, mediante trituración en molino de bolas, molino de perlas, molino de grava o molino de plástico hasta que se forma la dispersión. Alternativamente, el sólido puede ser tratado para reducir su tamaño de partículas de forma independiente o mezclado con el medio orgánico o el dispersante, siendo seguidamente añadido(s) el otro u otros ingredientes y siendo agitada la mezcla para proporcionar la composición.

La composición de la presente invención es particularmente adecuada para dispersiones líquidas. En una realización, estas composiciones de dispersiones comprenden:

(a) de 0,5 a 70 partes de un sólido en forma de partículas;

(b) de 0,5 a 30 partes de un compuesto de la sal de amonio cuaternario anteriormente descrita; y

(c) de 20 a 99 partes de un líquido orgánico; en que todas las partes están en peso y las cantidades (a) + (b) + (c) = 100,

Y estas dispersiones son útiles como tintas, pinturas y bases de trituración (líquidas).

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión “sustituyente de hidrocarbilo” o “grupo hidrocarbilo” se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente de hidrocarburo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes de hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo o cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos con sustitución aromática, alifática y alicíclica, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo es completado a través de otra parte de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes forman conjuntamente un anillo); sustituyentes de hidrocarburos sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente de hidrocarburo del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxi, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi); hetero-sustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente de hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen otros distintos de carbono en el anillo o cadena que por lo demás compuesta por átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, estarán presente no más de dos, preferentemente no más de un sustituyente no hidrocarbonado para cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; normalmente, no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

Es conocido que algunos de los materiales anteriormente descritos pueden interaccionar en la formulación final, de forma que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes a los inicialmente añadidos. Por ejemplo, los iones metálicos (por ejemplo, de un detergente) puede desplazar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos así formados, incluido los productos formados tras emplear la composición de la presente invención en su uso previsto, puede que no sean susceptibles de una descripción fácil. No obstante, todas estas modificaciones y productos de reacciones están incluidos dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada mezclando los componentes anteriormente descritos.

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplo, que exponen realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no está previsto que la limiten.

Ejemplo A - Preparación de poliisobuteno - dimetilamina (PIB DMA) a través de cloro

Un aparato adecuado para manejar cloro y cloruro de hidrógeno gaseoso (reactor de vidrio, agitador de vidrio, juntas de PTFE, sensor de vidrio para termopar) es conectado a depuradores de hidróxido de sodio. En el recipiente de vidrio se introducen 1.000 g (~ 1 mol, 1 equiv.) de poliisobutileno (PIB) 1.000 Mn con bajo contenido de vinilideno y se caliente a 100-120ºC y se calienta a 110-120ºC y se hace burbujear 1 mol (70 g, 1 equiv.) de cloro en el reactor durante 7 horas. La reacción es sometida a aspersión con nitrógeno a 110-120ºC durante una noche para separar HCl.

El cloruro de PIB resultante es transferido a un autoclave y el autoclave se cierra herméticamente. Para cada mol (~ 1030 g) de cloruro de PIB se añade 1 mol de dietilamina gaseosa (45 g) y la reacción se calienta a 160-170ºC durante 8 horas o hasta que no se observa más reducción adicional de la presión. La reacción se enfría a temperatura ambiente y se libera la presión. Se añade suficiente disolvente Solvesso® 150 para preparar una solución de componentes activos al 70 % p/p y la reacción se agita hasta que se hace homogénea. La solución de PIB-DMA resultante es transferida a un embudo separador y se lava dos veces con solución de hidróxido de sodio 2 N, para separar HCl y NaCl. Después de la separación, el producto se seca sobre $MgSO_4$ y se filtra a través de un cartucho de Selite®.

Ejemplo B - Preparación poliisobuteno-dimetilamina (PIB DMA) a través de hidroformilación

Se calientan poliisobutileno (PIB) con elevado contenido de vinilideno (500 g, Mn 950, 0,53 moles), 300 g de dodecano y 2,8 g de cobalto-octacarbonilo en un autoclave de 2,5 litros de 280 bares, 1:1 de $CO:H_2$, durante 5 horas a 185ºC, mientras se agita. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y el catalizador se separa lavando con 400 ml de ácido acético acuoso al 10%. El producto se neutraliza mediante lavado y el dodecano se separa para producir el aldehído de PIB y posiblemente también alcohol de PIB.

En un reactor equipado con agitador, condensador y filtro de Dean and Stark se introduce 1 mol (~ 980 g) del PIB hidroformilado anterior más 0,5 moles de solución acuosa al 40% de dimetilamina (112,5 g) y 500 ml de ciclohexano. La reacción se calienta a reflujo hasta que no se separa más agua y el ciclohexano se separa mediante destilación bajo vacío. Se hace reaccionar 1 kg del producto de azometina de lo que antecede con 100 g de níquel-

Raney y con 25.000 kPa de hidrógeno en un autoclave a 200ºC durante 4 horas, seguido de separación bajo vacío, produciendo el producto de PIB-DMA final.

Ejemplo 1 - Sal de amonio cuaternario de dimetilsulfato preparada a partir del producto de reacción del ejemplo A (no está de acuerdo con la invención)

El producto de reacción del Ejemplo A (Mn 1045, 70% activo, 41 g, 27,5 mmol) se agita a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio y seguidamente se añade gota a gota sulfato de dimetilo (3,3 g, 26,2 mmol) durante 1 minuto para proporcionar la sal de amonio cuaternario. La mezcla completa se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una capa protectora de nitrógeno y se toman muestras que se titulan frente a un indicador de verde de bromocresol.

Ejemplo 2 - Sal de amonio cuaternario de cloruro de bencilo preparada a partir del producto de reacción del ejemplo A (no es según la invención)

El producto de reacción del ejemplo A (Mn 1045, 70% activo, 41 g, 27,5 mmol) se agita a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio y seguidamente se añade gota a gota cloruro de bencilo (3,32 g, 26,2 mmol) durante un minuto para proporcionar la sal de amonio cuaternario. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una capa protectora de nitrógeno y se toman muestras que se titulan frente a indicador de verde de bromocresol.

Ejemplo 3 - Sal de amonio cuaternario de dimetilsulfato preparada a partir del producto de reacción del ejemplo B. (no está de acuerdo con la invención)

El producto de reacción del ejemplo B (Mn 995, 23,7 g, 23,8 mmol) se agita en un recipiente de vidrio con 10 g de disolvente Solvesso® 150 hasta que se hace homogéneo y se añade sulfato de dimetilo (2,85 g, 22,6 mmol) para proporcionar la sal de amonio cuaternario y la reacción se calienta a 90ºC durante 3 horas bajo una capa protectora de nitrógeno. Al final de las 3 horas, se toman muestras de la mezcla y se titulan frente a indicador de verde de bromocresol.

Ejemplo 4- Sal de amonio cuaternario de cloruro de bencilo preparada a partir del producto de reacción del ejemplo B (no es según la invención)

El producto de la reacción del ejemplo B (Mn 995, 23,7 g, 23,8 mmol) se agita en un recipiente de vidrio con 10 g de disolvente Solvesso® 150 hasta que se hace homogéneo y se añade cloruro de bencilo (2,86 g, 22,6 mmol) para proporcionar la sal de amonio cuaternario y la reacción se calienta a 90ºC durante 3 horas bajo una capa protectora de nitrógeno. Al final de las 3 horas, se toman muestras de la mezcla y se titulan frente a indicador de verde de bromocresol.

Ejemplo 5- Sal de amonio cuaternario de óxido de estireno preparada a partir del producto de reacción del ejemplo A

El producto de reacción del ejemplo A (Mn 1045, 522,5 g, 0,5 moles) se mezcla en un recipiente de reacción con óxido de estireno (60 g, 0,5 moles) y se calienta hasta 80ºC. Una vez que la mezcla alcanza 80ºC, se añade gota a gota ácido acético (30 g, 0,5 moles) durante 2 horas para proporcionar la sal de amonio cuaternario. Después de la adición del ácido acético, la temperatura de la mezcla se mantiene durante 2 a 3 horas. La reacción se verifica mediante FTIR. La mezcla se enfría a 50ºC y se somete a decantación en un recipiente de almacenamiento.

Excepto en los ejemplos, o cuando se indique explícitamente de otra forma, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares o número de átomos de carbono debe entenderse que están modificadas por el término “aproximadamente”. Salvo que se indique otra cosa, cada producto químico o composición citado en la presente memoria descriptiva se debe interpretar que es un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales de este tipo que se entiende normalmente que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico es presentada exclusivamente para cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial salvo que se indique otra cosa. Debe entenderse que la cantidad superior e inferior, intervalo y límites de relaciones expuestos en la presente memoria descriptiva pueden ser independientemente combinados. Análogamente, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden ser usados conjuntamente con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión “que consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afecten materialmente a las características básicas y nuevas de la composición sometida a consideración.

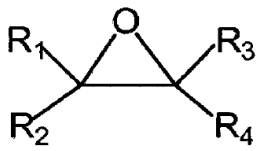
REIVINDICACIONES

1. Una composición, que comprende una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de:

a. una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y

b. un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un átomo de nitrógeno cuaternario,

en la que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarilo, representado por la fórmula (IX), en combinación con un ácido



(IX)

en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_{1-50}; y

en la que la amina sustituida con polialqueno tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 3.000 y es derivada de un poliisobutileno.

2. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un combustible que es líquido a temperatura ambiente.

3. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un fluidizador.

4. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un aceite de viscosidad lubricante.

5. La composición de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente un componente seleccionado entre el grupo que consiste en desactivadores de metales, detergentes distintos de los de la reivindicación 1, dispersantes, modificadores de la viscosidad, modificadores del rozamiento, modificadores de la viscosidad dispersante, agentes a presiones extremas, agentes antidesgaste, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la formación de espuma, desemulsionantes, depresores del punto de congelación, agentes de hinchamiento herméticos, polímeros de control de ceras, inhibidores de la formación de depósitos, inhibidores de hidrato de gas y sus mezclas.

6. La composición de la reivindicación 5, en la que el componente es un detergente que contiene metales con exceso de bases, dialquilditiofosfatos de zinc o sus mezclas.