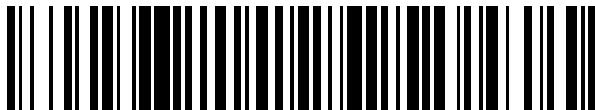


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 829 274**

(51) Int. Cl.:

C10L 1/222 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

C10L 1/188 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2014 E 17159412 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 3205705**

(54) Título: **Compuestos de nitrógeno cuaternizados con óxido de alquíleno y ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo y su uso como aditivo en carburantes y lubricantes**

(30) Prioridad:

**07.06.2013 EP 13171057
16.01.2014 EP 14151379**

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

31.05.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

ES 2 829 274 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos de nitrógeno cuaternizados con óxido de alquíleno y ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo y su uso como aditivo en carburantes y lubricantes

La presente invención se refiere de manera especial a compuestos de nitrógeno cuaternizados, a su preparación y uso como aditivo de carburante y lubricante, tal como en particular como aditivo de detergente; para la reducción o impedimento de depósitos en los sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección Common-Rail, para la reducción del consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección Common-Rail, y para la minimización de la pérdida de potencia (power loss) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección Common-Rail; y como aditivo para carburantes Otto, en particular para el funcionamiento de motores DISI.

Estado de la técnica:

En los motores diésel de inyección directa se inyecta el carburante a través de una tobera de inyección de varios orificios que lleva directamente al espacio de combustión del motor y se distribuye lo más finamente posible (nebuliza), en lugar de introducirse como en un motor diésel (de cámara) clásico en una cámara previa o de turbulencia. La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su elevada potencia para motores diésel y un consumo a pesar de esto reducido. Además, estos motores consiguen un par muy elevado incluso con velocidades de giro bajas.

Actualmente se emplean esencialmente tres procedimientos para inyectar el carburante directamente en el espacio de combustión del motor diésel: la bomba de inyección de distribuidor convencional, el sistema de bomba-tobera (sistema de inyección unitario o sistema de bomba unitaria) y el sistema Common Rail.

En el sistema Common Rail se impulsa el carburante diésel por una bomba con presiones de hasta 2000 bar a una conducción de alta presión, la Common Rail. Partiendo de la Common Rail parten conducciones de empalme hasta los distintos inyectores que inyectan el carburante directamente en el espacio de combustión. A este respecto, en el Common Rail está aplicada siempre la presión completa, lo que posibilita una inyección múltiple o una forma especial de inyección. Por el contrario, en otros sistemas de inyección, es posible solo una menor variación de la inyección. La inyección en el Common Rail se clasifica esencialmente en tres grupos: (1) pre-inyección, mediante la cual se consigue esencialmente una combustión más suave, de tal manera que se reducen ruidos duros de combustión ("clavado") y el funcionamiento del motor parece calmado; (2) inyección principal, que en particular es responsable de un buen recorrido de par; y (3) inyección posterior, que sirve en particular para un valor de NO_x reducido. Por norma general, en esta inyección posterior, el carburante no se quema, sino que se evapora en el cilindro por calor residual. La mezcla formada a este respecto de gas de escape/carburante se transporta a la instalación de gas de escape, donde el carburante en presencia de catalizadores adecuados actúa como agente de reducción para los óxidos de nitrógeno NO_x.

Mediante la inyección individual del cilindro, variable puede influir positivamente en el caso del sistema de inyección Common-Rail en la emisión de sustancias nocivas del motor, por ejemplo la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y en particular de partículas (hollín). Esto posibilita, por ejemplo, que los motores equipados con sistemas de inyección Common Rail puedan satisfacer la norma Euro 4 en teoría incluso sin filtros de partículas adicionales.

En motores diésel Common Rail modernos, pueden formarse en determinadas condiciones, por ejemplo, en el caso del uso de carburantes que contienen biodiésel o de carburantes con impurezas de metal tales como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos de metal, en las aberturas del inyector se pueden formar depósitos que influyen negativamente en el comportamiento de inyección del carburante y, por ello, perjudican el rendimiento del motor, es decir, en particular reducen el rendimiento, pero en parte también empeoran la combustión. La formación de depósitos se intensifica adicionalmente mediante perfeccionamientos constructivos de los inyectores, en particular mediante la modificación de la geometría de las toberas (aberturas cónicas, más estrechas con salida redondeada). Para un funcionamiento óptimo de forma permanente de motor e inyectores se tienen que evitar o reducir tales depósitos en las aberturas de la tobera mediante aditivos adecuados de carburantes.

En los sistemas de inyección de motores diésel modernos, los depósitos causan significativos problemas de rendimiento. Se sabe ampliamente que tales depósitos pueden conducir en los canales de pulverización a una reducción del flujo de carburante y, con ello, a pérdidas de potencia (power loss). Los depósitos en la punta del inyector, por el contrario, perjudican la configuración óptima de niebla de pulverización de carburante y, por ello, causan una combustión empeorada y, asociado a esto, mayores emisiones y un mayor consumo de carburante. A diferencia de estos fenómenos de deposición "externos" convencionales, también los depósitos "internos" (resumidos como depósitos de inyector de diésel internos (IDID)) en determinadas partes de los inyectores, tal como en la aguja de la tobera, en el émbolo distribuidor, en el émbolo de válvula, en el aesiendo de válvula, en la unidad de control y en las guías de estos componentes dan cada vez más problemas de rendimiento. Los aditivos convencionales muestran un efecto insuficiente frente a estos IDID.

En el documento US 4.248.719 se describen sales de amonio cuaternizadas que se preparan mediante reacción de un alquenilsuccinimida con un éster de ácido monocarboxílico y que se aplican como dispersantes en aceites

lubricantes para evitar la formación de lodo. En particular se describe, por ejemplo, la reacción de anhídrido de ácido poli(isobutilsuccínico) (PIBSA) con N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) y la cuaternización con salicilato de metilo. Una aplicación en carburantes, en particular carburantes diésel, sin embargo, allí no se propone. Allí no se describe el uso de PIBSA con reducidos grados de bismaleinización < 20 %.

- 5 En el documento US 4.171.959 están descritas sales de amonio cuaternizadas de succinimidas sustituidas con hidrocarbilo que son adecuadas como aditivos detergentes para composiciones de carburante Otto. Para la cuaternización se emplean preferentemente haluros de alquilo. Además se mencionan carboxilatos y sulfatos de hidrocarbilo C₂-C₈ orgánicos. Por consiguiente, las sales de amonio cuaternizadas facilitadas de acuerdo con la enseñanza de ese documento presentan como contracción o bien un haluro o bien un carboxilato de hidrocarbilo C₂-C₈ o un grupo sulfonato hidrocarbilo C₂-C₈. Allí tampoco se describe el uso de PIBSA con reducidos grados de bismaleinización < 20 %.

Por el documento EP-A-2 033 945 son conocidos mejoradores del flujo en frío que se preparan mediante cuaternización de monoaminas terciarias especiales, que llevan al menos un resto alquilo C₈-C₄₀, con un éster alquílico C₁-C₄ de ácidos carboxílicos especiales. Son ejemplos de tales ésteres de ácido carboxílico oxalato de dimetilo, maleato de dimetilo, ftalato de dimetilo y fumarato de dimetilo. En el documento EP-A-2 033 945 no se demuestran otras aplicaciones distintas de la mejora del valor CFPP de destilados medios.

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

20 El documento WO 2012/004300 describe sales de amonio cuaternizadas preparadas mediante una reacción de adición de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo con un compuesto que contiene átomos de oxígeno o de nitrógeno con grupo amino terciario y posterior cuaternización mediante epóxido de hidrocarbilo en ausencia de ácido libre.

25 Los agentes de cuaternización usados preferentemente en el documento WO 2006/135881 presentan, sin embargo, inconvenientes graves, tal como: toxicidad o bien carcinogenicidad (por ejemplo en el caso de sulfato de dimetilo y haluros de bencilo), ninguna combustión libre de residuos (por ejemplo en el caso de sulfato de dimetilo y haluros de alquilo), así como reactividad insuficiente, que conduce a una cuaternización incompleta o condiciones de reacción no económicas (largos tiempos de reacción, altas temperaturas de reacción, exceso de agentes de cuaternización; por ejemplo en el caso de carbonato de dimetilo).

30 El documento EP-A-2 033 945 describe la preparación de sales de amonio cuaternario libres de halógeno y azufre de ácidos carboxílicos orgánicos (tal como por ejemplo ácido oxálico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido malónico y ácido maleico así como sus ésteres alquílicos) y su uso para la mejora del valor CFPP de carburantes diésel.

35 Las sales de amonio cuaternario de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos se proponen en el documento EP-A-1 254 889 como agentes de limpieza para piezas de construcción electrónicas.

Además describe la solicitud de patente japonesa, número de solicitud 61-012197, el uso de sales de amonio cuaternario de ácidos carboxílicos orgánicos como tensioactivo o material bruto para medicamentos o cosméticos.

40 El documento US 6.143.038 se refiere a agentes y procedimientos para el procesamiento de fibras sintéticas. En particular se describe en éste un compuesto de nitrógeno cuaternizado, que presenta en el catión de nitrógeno dos sustituyentes de hidroxietilo, un sustituyente de metilo y un sustituyente de oleilo. El anión se ha derivado del ácido pentadecenilsuccínico.

45 El documento US 4.675.180 describe compuestos de nitrógeno cuaternizado, que son adecuados para el tratamiento del cabello. En particular se describen compuestos, que presentan en el catión de nitrógeno un sustituyente de hidroxietilo, dos sustituyentes de metilo y un sustituyente de C₁₆H₃₃. El anión se ha derivado del ácido cítrico. Por tanto existía el objetivo de facilitar otros aditivos de carburante, que impidieran depósitos en la punta del inyector y depósitos internos del inyector durante el funcionamiento de motores diésel Common-Rail.

Breve descripción de la invención:

50 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que el objetivo anterior se soluciona mediante facilitación de compuestos de nitrógeno cuaternizado, tal como por ejemplo compuestos de hidrocabilamina o bien composiciones de carburante y lubricante adicionadas con ello.

55 Sorprendentemente se han ilustrado los aditivos de acuerdo con la invención tal como en particular mediante los ejemplos de aplicación adjuntos, de manera sorprendentemente eficaz en motores diésel Common-Rail y se caracterizan por su especial idoneidad como aditivo para la reducción de pérdida de potencia mediante problemas externos y de arranque en frío mediante depósitos internos.

Descripción de las Figuras:

La Figura 1 muestra el desarrollo de un ciclo de ensayo de motor de una hora de acuerdo con CEC F-098-08.

La Figura 2A a D muestra registros fotográficos de inyectores de un motor de gasolina DISI, accionado con carburante, o bien no adicionado (A) o adicionado con distintos aditivos de acuerdo con la invención (B, C, D)

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

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

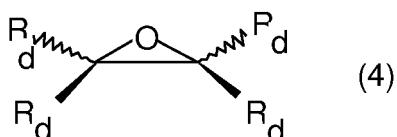
1. Producto de reacción que comprende compuesto de nitrógeno cuaternizado, en el que el producto de reacción puede obtenerse mediante cuaternización de un compuesto de nitrógeno cuaternizable, 10 que contiene al menos un grupo amino terciario, cuaternizable con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino terciario, cuaternizable en un grupo amonio cuaternario, en el que el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo, en el que el resto hidrocarbilo del ácido policarboxílico presenta un peso molecular promediado en número (M_n) de 85 a 20.000.
- 15 en el que el compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona entre al menos una alquilamina terciaria, que comprende al menos un compuesto de la siguiente fórmula general 3,



en la que

- 20 al menos uno de los restos R_a , R_b y R_c , tal como por ejemplo uno o dos, representa un resto hidrocarbilo C_8-C_{40} saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificado (en particular alquilo $C_8 - C_{40}$ de cadena lineal o ramificado) y los demás restos representan restos hidrocarbilo $C1-C6$ saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificados, iguales o distintos (en particular alquilo C_1-C_6);
o
compuestos de fórmula general 3 en la que todos los restos R_a , R_b y R_c representan restos hidrocarbilo C_8-C_{40} saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificados, iguales o distintos, en particular restos alquilo $C_8 - C_{40}$ de cadena lineal o ramificados;
o
compuestos de fórmula general 3 en la que los restos R_a , R_b y R_c representan restos alquilo de cadena corta iguales o distintos, en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 7, en particular de 1 a 4, 30 átomos de carbono.

2. Compuesto de nitrógeno cuaternizado según la forma de realización 1, en el que el agente de cuaternización comprende un epóxido de fórmula general 4



en el que

los restos R_d contenidos en el mismo son iguales o distintos y representan H o representan un resto hidrocarbilo, en el que el resto hidrocarbilo representa un resto alifático o aromático con al menos 1 a 10 átomos de carbono.

3. Compuesto de nitrógeno cuaternizado según una de las formas de realización 1 y 2, en el que el ácido libre del agente de cuaternización es un ácido dicarboxílico C_3-C_{28} sustituido con hidrocarbilo.

4. Compuesto de nitrógeno cuaternizado según una de las formas de realización anteriores, en el que la amina terciaria cuaternizable es un compuesto de fórmula 3, en la que al menos dos de los restos R_a , R_b y R_c son iguales o distintos y representan un resto alquilo $C_{10}-C_{20}$ de manera lineal o ramificado y el otro resto representa alquilo C_1-C_4 .

5. Compuesto de nitrógeno cuaternizado según una de las formas de realización anteriores, en el que el agente de cuaternización se selecciona entre óxidos de alquíleno de bajo peso molecular en combinación con un ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo.

6. Procedimiento para la producción de un compuesto de nitrógeno cuaternizado de una de las formas de realización anteriores,

que comprende la reacción de una alquilamina de fórmula general (3) anterior con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario, en el que el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo, en el que el resto hidrocarbilo del ácido policarboxílico presenta un peso molecular promediado en número (M_n) de 85 a 20.000.

5 7. Uso de compuestos de nitrógeno cuaternizado según una de las formas de realización anteriores o de productos de reacción que comprenden un compuesto de este tipo como aditivo de carburante, en el que se selecciona el carburante entre carburantes diésel, carburantes biodiésel, carburantes Otto y carburantes Otto que contienen alanol.

10 8. Uso de acuerdo con la forma de realización 7, para la minimización de la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, en el que en el caso del carburante se trata de un carburante diésel o un carburante biodiésel.

9. Uso de acuerdo con la forma de realización 8 determinado en un ensayo DW10 de acuerdo con CEC F-98-08.

15 10. Uso de acuerdo con la forma de realización 7 para la reducción y/o evitación de depósitos en los sistemas de inyección en motores diésel de inyección indirecta, determinado según el ensayo XUD 9 según CEC F-23-1-01, en el que en el caso del carburante se trata de un carburante diésel o un carburante biodiésel.

11. Uso según la forma de realización 7 como aditivo de carburante Otto en motores DISI.

20 12. Composición de carburante o lubricante, que contiene en una cantidad principal de un carburante o lubricante habitual una proporción al menos de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, de acuerdo con la definición en una de las formas de realización 1 a 5.

13. Concentrado de aditivo, que contiene en combinación con otros aditivos de carburante diésel o carburante Otto o de lubricante al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en una de las formas de realización 1 a 5 o producido según la forma de realización 6.

25 El experto conoce procedimientos de ensayo en cada caso adecuados para la comprobación de las aplicaciones designadas anteriormente, o bien se describen en la siguiente parte experimental, a lo que se hace referencia en general de manera expresa por el presente documento.

A2) Definiciones generales

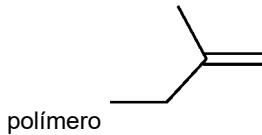
30 A menos que se indique lo contrario, se aplican entonces los siguientes significados generales:
los grupos nitrógeno "cuaternizable" o grupos amino comprenden en particular grupos amino primario, secundario y, sobre todo, terciario.

35 "Hidrocarbilo" ha de interpretarse de manera amplia y comprende tanto restos de hidrocarburo tanto de cadena larga como también de cadena corta, lineales o ramificados con 1 a 50 átomos de carbono, que pueden contener en su cadena dado el caso adicionalmente heteroátomos, tal como por ejemplo O, N, NH, S. Un grupo especial de restos hidrocarbilo comprende tanto restos alquilo de cadena larga como también de cadena corta, de cadena lineal p ramificados con 1 a 1000, de 3 a 500, de 4 a 400 átomos de carbono.

40 Los restos hidrocarbilo "de cadena larga" o "de alto peso molecular" representan restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificados y presentan de 7 a 50 o de 8 a 50 o de 8 a 40 o de 10 a 20 átomos de carbono, que pueden contener en su cadena dado el caso adicionalmente heteroátomos, tal como por ejemplo O, N, NH, S. Además, los restos pueden ser mono- o poliinsaturados y pueden presentar uno o varios dobles enlaces C-C o triples enlaces CC no acumulados, tal como por ejemplo 1 a 5, tal como 1, 2 o 3, en particular 1, 2 o 3 dobles enlaces. Estos pueden ser de origen natural o sintético.

45 Éstos pueden presentar también un peso molecular promediado en número (M_n) de 85 a 20.000, tal como por ejemplo de 113 a 10.000, o de 200 a 10.000 o de 350 a 5.000, tal como por ejemplo de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500, o de 800 a 1.500. Éstos están constituidos entonces en particular esencialmente por módulos de monómero C_{2-6} , en particular C_{2-4} , tales como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de los mismos, pudiendo estar distribuidos estadísticamente los distintos monómeros o introducidos mediante polimerización como bloques. Tales restos hidrocarbilo de cadena larga se denominan también restos polialquíleno o restos polialquíleno C_{2-6} o C_{2-4} . Están descritos restos hidrocarbilo de cadena larga adecuados y su preparación, por ejemplo, también en el documento WO2006/135881 y la bibliografía citada en ese documento.

50 50 Son ejemplos de restos polialquíleno particularmente útiles los restos poliisobuteno, derivados de los denominados poliisobutenos "altamente reactivos" que se caracterizan por un elevado contenido en dobles enlaces dispuestos de forma terminal. A este respecto, son dobles enlaces dispuestos de forma terminal dobles enlaces alfa-olefínicos del tipo



que se denominan conjuntamente también dobles enlaces vinilideno. Son poliisobutenos altamente reactivos adecuados, por ejemplo, poliisobutenos que presentan una proporción de dobles enlaces de vinilideno de más del 70 % en mol, en particular de más del 80 % en mol o más del 85 % en mol. Se prefieren en particular poliisobutenos que presentan armazones poliméricos unitarios. Los armazones poliméricos unitarios presentan en particular poliisobutenos que están construidos en al menos el 85 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso y de forma particularmente preferente al menos el 95 % en peso de unidades de isobuteno. Preferentemente, tales poliisobutenos altamente reactivos presentan un peso molecular promedio número en el intervalo que se ha mencionado anteriormente. Además, los poliisobutenos altamente reactivos pueden presentar una polidispersidad en el intervalo de 1,05 a 7, en particular de aproximadamente 1,1 a 2,5, tal como por ejemplo de menos de 1,9 o menos de 1,5. Por polidispersidad se entiende el cociente de peso molecular promedio en peso Mw dividido entre el peso molecular promedio en número Mn.

Son poliisobutenos altamente reactivos particularmente adecuados, por ejemplo, las marcas Glissopal de BASF SE, en particular Glissopal 1000 ($M_n = 1000$), Glissopal V 33 ($M_n = 550$) y Glissopal 2300 ($M_n = 2300$) y sus mezclas. Se pueden ajustar otros pesos moleculares promedio en número según una forma en principio conocida mediante mezcla de poliisobutenos con diferentes pesos moleculares promedios en número o mediante concentración por extracción de poliisobutenos de determinados intervalos de peso molecular.

Un grupo especial de restos hidrocarbilo de cadena larga comprende restos alquilo de cadena lineal o ramificados (restos alquilo "de cadena larga") con 8 a 50, tal como por ejemplo de 8 a 40 o de 8 a 30 o de 10 a 20 átomos de carbono.

Un grupo adicional de restos hidrocarbilo de cadena larga especiales comprende restos polialquileno, que están constituidos en particular esencialmente por módulos de monómero C_{2-6} , en particular C_{2-4} , tales como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de los mismos y presentan un grado de polimerización de 2 a 100, o de 3 a 50 o de 4 a 25.

"Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de bajo peso molecular" representa en particular alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificado, dado el caso interrumpido por uno o varios, tal como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomo, tal como -O- o - NH-, o dado el caso mono- o polisustituidos, tal como por ejemplo 2, 3 o 4-sustituidos.

"Hidrocarbilos" representa grupos de puente de cadena lineal o ramificados una o varias veces con 1 a 10 átomos de carbono, dado el caso interrumpido por uno o varios, tal como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomo, tal como -O- o - NH-, o dado el caso mono- o polisustituidos, tal como por ejemplo 2, 3 o 4-sustituidos.

"Alquilo" o "alquilo de bajo peso molecular" representa en particular restos de hidrocarburo saturados, de cadena lineal o ramificados con 1 a 4, de 1 a 5, de 1 a 6, o de 1 a 7, átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etylpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etylbutilo, 2-etylbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etyl-1-metilpropilo y 1-etyl-2-metilpropilo; así como n-heptilo, así como los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

"Alquilo de cadena larga" representa por ejemplo restos hidrocarburo saturados de cadena lineal o ramificados con 8 a 50, tal como por ejemplo de 8 a 40 o de 8 a 30 o de 10 a 20 átomos de carbono, tal como octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, escualilo, isómeros constitucionales, en particular isómeros ramificados una o varias veces y homólogos superiores de los mismos.

"Hidroxialquilo" representa en particular los análogos mono- o polihidroxilados, en particular monohidroxilados de restos alquilo anteriores, tales como por ejemplo los análogos monohidroxilados de restos alquilo de cadena lineal o ramificados anteriores, tales como por ejemplo los grupos hidroxialquilo lineales, tales como por ejemplo aquellos con grupo hidroxilo primario (terminal), tales como hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, o aquellos con grupos hidroxilo no terminales, tales como 1-hidroxietilo, 1- o 2-hidroxipropilo, 1- o 2-hidroxibutilo o 1-, 2- o 3-hidroxibutilo.

"Alquenilo" representa restos de hidrocarburo mono- o poliinsaturados, en particular monoinsaturados, de cadena lineal o ramificados con 2 a 4, de 2 a 6, o 2 a 7 átomos de carbono y un doble enlace en una posición cualquiera, por ejemplo alquenilo C_2-C_6 tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-buteno, 2-buteno, 3-buteno, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-

pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-buteno, 1,1-dimetil-3-buteno, 1,2-dimetil-1-buteno, 1,2-dimetil-2-buteno, 1,2-dimetil-3-buteno, 1,3-dimetil-1-buteno, 1,3-dimetil-2-buteno, 1,3-dimetil-3-buteno, 2,2-dimetil-3-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-3-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno, 3,3-dimetil-2-buteno, 1-etil-1-buteno, 1-etil-2-buteno, 1-etil-3-buteno, 2-ethyl-1-buteno, 2-ethyl-2-buteno, 2-ethyl-3-buteno, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo.

"Hidroxialquenilo" representa en particular los análogos mono- o polihidroxilados, en particular monohidroxilados de restos alquenilo anteriores.

"Aminoalquilo" y "aminoalquenilo" representan en particular los análogos mono- o poliaminados, en particular monoaminados de restos alquilo o bien alquenilo anteriores, o análogos de hidroxialquilo anterior, estando sustituido el grupo OH por un grupo amino.

"Alquieno" representa grupos de puente de hidrocarburo de cadena lineal o ramificados una o varias veces con 1 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo grupos alquieno C₁-C₇ seleccionados entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, (CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o grupos alquieno C₁-C₄ seleccionados entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- o representa grupos alquieno C₂-C₆, tales como por ejemplo -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(Et)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₂CH₃)₂-, -CH₂-CH(n-propil)-, -CH(n-propil)-CH₂-, -CH(n-propil)-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(n-butyl)-, -CH(n-butyl)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(n-propil)-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, o representa grupos alquieno C₂-C₄, tales como por ejemplo seleccionados entre -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-.

"Restos oxialquieno corresponden a la definición de restos alquieno de cadena lineal o ramificados una o varias veces anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, estando interrumpida la cadena carbonada por un heteroátomo de oxígeno 1 o varias veces, en particular 1 vez. Pueden mencionarse como ejemplos no limitantes: -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, o -CH₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-. "Aminoalquieno" corresponden a la definición de restos alquieno de cadena lineal o ramificados una o varias veces anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, estando interrumpida la cadena carbonada por un grupo de nitrógeno (en particular grupo -NH-) 1 o varias veces, en particular 1 vez. Pueden mencionarse como ejemplos no limitantes: -CH₂-NH-CH₂-, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-, o -CH₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-, -CH₂-NH-(CH₂)₃.

"Alquenileno" representa los análogos mono- o poliinsaturados, en particular monoinsaturados de grupos alquieno anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, en particular representa alquenilenos C₂-C₇ o alquenileno C₂-C₄, tales como -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-C(CH₃)=CH-.

40 "-Cicloalquilo" representa restos carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo cicloalquilo C₃-C₁₂, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; preferentemente son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo o cicloalquilo C₃-C₇, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo, pudiendo tener lugar la unión al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C adecuado.

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

50 "Arilo" representa restos aromáticos dado el caso sustituidos mono- o polinucleares, preferentemente mono- o dinucleares con 6 a 20, tal como por ejemplo de 6 a 10 átomos de carbono de anillo, tal como por ejemplo fenilo, bifenilo, naftilo tal como 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo, indenilo y fenantrenilo. Estos restos arilo pueden portar dado el caso 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes iguales o distintos.

55 "Alquilarilo" representa los análogos mono- o polisustituidos, en particular 1- o 2-sustituidos, con alquilo en cualquier posición de anillo de restos arilo anteriores, teniendo arilo asimismo los significados indicados anteriormente, tal como por ejemplo alquil-C₁-C₄-fenil-, pudiendo encontrarse los restos alquilo C₁-C₄ en cualquier posición del anillo.

"Sustituyentes" para los restos indicados en el presente documento se seleccionan en particular, su se realiza otra indicación, entre grupos ceto, -COOH, -COO-alquilo, -SH, -CN, amino, -NO₂, alquilo, o grupos alquenilo.

"Mn" representa el peso molecular promedio en número y se determina de manera convencional; en particular tales datos se refieren a valores de Mn, determinado mediante procedimientos relativos, tales como la cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno o procedimientos absolutos, tales como la osmometría en fase de vapor con el uso de tolueno como disolvente.

5 "Mw" representa el peso molecular promedio en peso y se determina de manera convencional; en particular tales datos se refieren a valores de Mw, determinado mediante procedimientos relativos, tales como la cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno o procedimientos absolutos, tales como la dispersión de luz.

10 El "grado de polimerización" designa habitualmente el grado de polimerización promedio en número (procedimiento de determinación cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno; o acoplamiento de CG-EM).

A3) Compuestos de nitrógeno cuaternizables

Los compuestos de nitrógeno cuaternizables son en particular:

A3.1) Aminas terciarias

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

20 El reactante de amina terciaria (3) porta preferentemente un segmento de fórmula NR_aR_b en la que uno de los restos presenta un grupo alquilo con 8 a 40 átomos de carbono y el otro un grupo alquilo con hasta 40, de manera especialmente preferente de 8 a 40 átomos de carbono. El resto R_c es a este respecto en particular un resto alquilo C₁-C₆ de cadena corta, tal como un grupo metilo, etilo o propilo. R_a y R_b pueden ser de cadena lineal o ramificados, y / o pueden ser iguales o distintos. Por ejemplo, R_a y R_b pueden ser un grupo alquilo C₁₂-C₂₄ de cadena lineal. Como alternativa, solo uno de los dos restos puede ser de cadena larga (por ejemplo con 8 a 40 átomos de carbono) y el otro puede representar un grupo metilo, etilo o propilo.

25 Convenientemente, el segmento NR_aR_b se deriva de una amina secundaria, tal como dioctadecilamina, dicocoamina, seboamina dihidrogenada y metilbehenilamina. Mezclas de amina, tal como pueden obtenerse a partir de materiales naturales, son asimismo adecuadas. Por ejemplo puede mencionarse una seboamina hidrogenada secundaria, derivándose los grupos alquilo de seboamina hidrogenada, y presentando aproximadamente el 4 % en peso de grupos alquilo C₁₄, el 31 % en peso de grupos alquilo C₁₆ y el 59 % en peso de grupos alquilo C₁₈. Aminas terciarias correspondientes de fórmula (3) se comercializan por ejemplo por la empresa Akzo Nobel con el nombre Armeen® M2HT o Armeen® M2C.

30 El reactante de amina terciaria (3) puede formarse en cambio también de modo que los restos R_a , R_b y R_c presenten restos alquilo de longitud de cadena igual o distintos en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con 8 a 40 átomos de carbono.

35 El reactante de amina terciaria (3) puede formarse en cambio también de modo que los restos R_a , R_b y R_c presentan restos alquilo de cadena corta iguales o distintos, en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 7 o en particular de 1 a 4 átomos de carbono.

40 Otros ejemplos no limitantes de aminas adecuadas son:
N,N-dimetil-N-(2-ethylhexil)amina, N,N-dimetil-N-(2-propilheptil)amina, dodecildimetilamina, hexadecildimetilamina, oleildimetilamina, estearildimetilamina, heptadecildimetilamina, cocoildimetilamina, dicocoilmetylamina, dimetilamina de grasa de sebo, metilamina de grasa de disebo, tridodecilamina, trihexadecilamina, trioctadecilamina, dimetilamina de soja, tris(2-ethylhexil)amina, así como Alamine 336 (tri-n-octilamina).

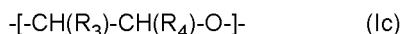
45 Ejemplos no limitativos de aminas terciarias de cadena corta son: trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, tri-n-pentilamina, tri-n-hexilamina, tri-n-heptilamina, etildimetilamina, dimetiletilamina, n-propildimetilamina, isopropildimetilamina, n-propildietilamina, isopropildietilamina,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

Las triaminas de cadena corta son en particular también convenientes cuando el agente de cuaternización (véase a continuación) lleva uno o varios restos alquilo R_d con más de un átomo de C o uno o varios restos aromáticos R_d.

A3.2) Amina cuaternizable, sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario (no objeto de la invención)

50 Compuestos de este tipo se describen por ejemplo en el documento WO2013/064689 de la solicitante, a los que se hace referencia expresamente por el presente documento.

Las aminas sustituidas de este tipo tienen en particular al menos uno, en particular un sustituyente poliéter con unidades monoméricas de fórmula general Ic

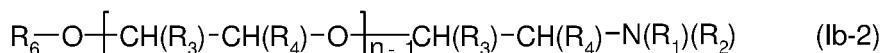
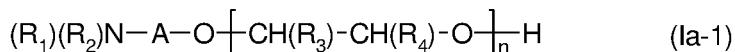


en la que

R_3 y R_4 son iguales o distintos y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo.

La amina sustituida con poliéter puede presentar a este respecto un peso molecular promediado en número en el intervalo de 500 a 5000, en particular de 800 a 3000 o de 900 a 1500.

Las aminas cuaternizables, sustituidas con poliéter son en particular compuestos de nitrógeno de fórmula general la-1 o lb-2



en la que

- 10 R_1 y R_2 son iguales o distintos y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R_1 y R_2 juntos representan alquieno, oxialquieno o aminoalquieno; R_4 son iguales o distintos y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo; R_6 representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo dado el caso mono- o poliinsaturado, arilo, en cada caso dado el caso sustituido, tal como por ejemplo con al menos un resto hidroxilo o resto alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo; A representa un resto alquieno de cadena lineal o ramificado, que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, tal como N, O y S; y n representa un valor de número entero de 1 a 50;
- 15

En particular han de mencionarse aquellos compuestos de nitrógeno de fórmulas la-1 y lb-2, en la que

- 20 R_1 y R_2 son iguales o distintos y representan alquilo C₁-C₆, hidroxi-alquilo C₁-C₆, hidroxi-alquenilo C₁-C₆, o aminoalquilo C₁-C₆, o R_1 y R_2 juntos forman un resto alquieno C₂-C₆, oxialquieno C₂-C₆ o aminoalquieno C₂-C₆; R_4 son iguales o distintos y representan H, alquilo C₁-C₆ o fenilo; R_6 representa alquilo C₁-C₂₀, tal como por ejemplo alquilo C₁₀-C₂₀, C₁₁-C₂₀ o C₁₂-C₂₀ o arilo o alquilarilo, donde alquilo significa en particular C₁-C₂₀; A representa un resto alquieno C₂-C₆ de cadena lineal o ramificado, que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, tal como N, O y S; y y n representa un valor entero de 1 a 30.
- 25

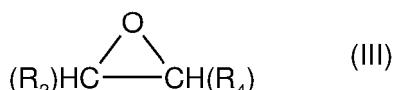
Además han de mencionarse especialmente productos de reacción de N,N-dimetiletanolamina y óxido de propileno tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1 del documento WO 2013/064689. Esta reacción puede llevarse a cabo también sin catalizar o con una amina (por ejemplo imidazol) como catalizador,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

Los compuestos de nitrógeno de fórmula general la-1, pueden prepararse alcoxilando un aminoalcanol de fórmula general II



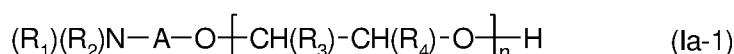
35 en la que

R_1 , R_2 y A tienen los significados indicados anteriormente, con un epóxido de fórmula general III



en la que

R_3 y R_4 tienen los significados indicados anteriormente, obteniéndose una amina alcoxilada de fórmula



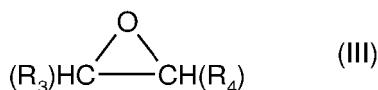
en la que R₁ a R₄, A y n tienen los significados indicados anteriormente.

Los compuestos de nitrógeno de fórmula general Ia-2, pueden prepararse alcoxilando un alcano de fórmula general V



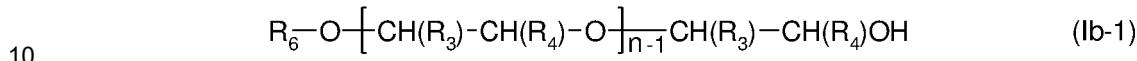
5 en la que

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



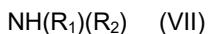
en la que

R₄ tienen los significados indicados anteriormente, obteniéndose un poliéter de fórmula Ib-1;



en la que R₃, R₄ y R₆, A y n tienen los significados indicados anteriormente y

b) a continuación aminar el poliéter así obtenido de fórmula Ib-1 con una amina de fórmula general



en la que R₁ y R₂ tienen los significados indicados anteriormente,

15 obteniéndose una amina de fórmula Ib-2.

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

1) alcoholos

tales como por ejemplo de fórmula general V



en la que R₆ representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo dado el caso mono- o poliinsaturado, arilo, en cada caso dado el caso sustituido, tal como por ejemplo con al menos un resto hidroxilo o resto alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

y

25 2) Aminoalcanoles

tales como por ejemplo de fórmula general II



en la que

30 R₁ y R₂ son iguales o distintos y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R₁ y R₂ juntos representan alquileno, oxialquileno o aminoalquileno; y A representa un resto alquileno o alquenileno de cadena lineal o ramificado, que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, tal como N, O y S;

Como grupo adecuado adicional de aminoalcoholes cuaternizables han de mencionarse compuestos seleccionados entre mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable y al menos un grupo hidroxilo, que puede enlazarse con un resto poliéter.

En particular, los compuestos de nitrógeno cuaternizables están seleccionados entre monoaminas primarias, secundarias, y en particular terciarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias, y en particular terciarias sustituidas con hidroxialquilo.

40 Ejemplos de "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas son aquellas que se han dotado de al menos uno, tal como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes de hidroxialquilo.

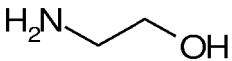
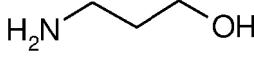
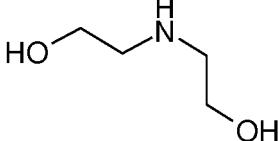
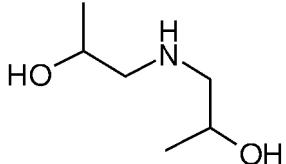
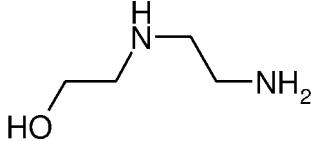
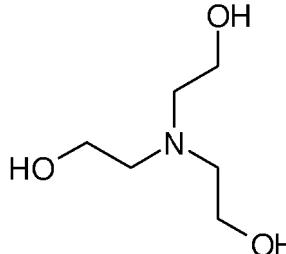
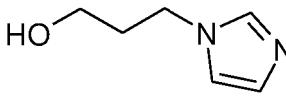
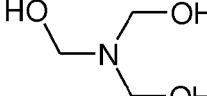
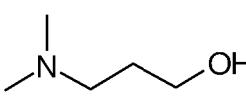
Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, siendo los grupos hidroxialquilo iguales o distintos y estando definidas, además, tal como anteriormente. A este respecto, hidroxialquilo se refiere, en particular,

a 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

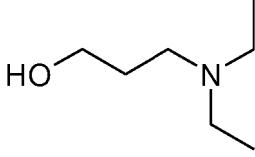
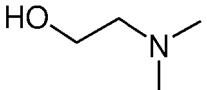
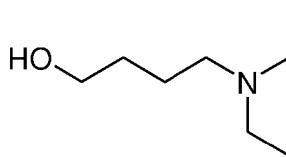
Por ejemplo se pueden mencionar las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y en particular "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, siendo los grupos hidroxialquilo iguales o distintos y estando definidas, además, tal como anteriormente. A este respecto, hidroxialquilo se refiere, en particular, a 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; a este respecto, alquileno se refiere en particular a etileno, propileno o butileno.

5

Cabe mencionar en particular los siguientes compuestos de nitrógeno cuaternizables:

NOMBRE	FÓRMULA
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
dietanolamina	
diisopropanolamina	
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
trietanolamina, (2,2 ^I ,2 ^{II} -nitrilotrietanol)	
Alcoholes con amina terciaria	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
tris(hidroximetil)amina	
3-dimetilamino-1-propanol	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
3-dietilamino-1-propanol	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

Para la producción de los compuestos cuaternizables sustituidos con poliéter (Ia-1 y Ib-1) puede procederse tal como sigue:

a1) Partiendo de aminoalcoholes de fórmula II:

- 5 Los aminoalcoholes de fórmula general II pueden alcoxilarse en principio de manera conocida, obteniéndose aminas alcoxiladas de fórmula general Ia-1.

La realización de alcoxilaciones es en principio conocida para el experto en la materia. Asimismo, es conocido para el experto en la materia que mediante las condiciones de reacción, en particular la elección del catalizador, puede influirse en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos.

- 10 Para la alcoxilación se emplean óxidos de alquíleno C₂-C₁₆, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno. Se prefieren en cada caso los óxidos de 1,2-alquíleno.

En el caso de la alcoxilación puede tratarse de una alcoxilación catalizada con base. Para ello pueden mezclarse los aminoalcoholes (II) en un reactor de presión con hidróxidos de metal alcalino, preferentemente hidróxido de potasio o con alcoholatos de metal alcalino tales como por ejemplo metilato de sodio. Mediante la presión reducida (por ejemplo <100 mbar) y/o el aumento de la temperatura (de 30 a 150 °C) puede extraerse también el agua presente en la mezcla. El alcohol se encuentra después como el alcoholato correspondiente. A continuación se inertiza con gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y se añade(n) por etapas el/los óxido(s) de alquíleno a temperaturas de 60 a 180 °C hasta una presión de como máximo 10 bar. Al final de la reacción puede neutralizarse el catalizador mediante adición de ácido (por ejemplo ácido acético o ácido fosfórico) y puede, en caso necesario, separarse por filtración. El catalizador básico puede neutralizarse también mediante adición de silicatos de Mg comercialmente disponibles, que a continuación se separan por filtración. Opcionalmente, la alcoxilación puede llevarse a cabo también en presencia de un disolvente. Éste puede ser por ejemplo tolueno, xileno, dimetilformamida o carbonato de etileno.

La alcoxilación de los aminoalcoholes puede efectuarse también por medio de otros procedimientos, por ejemplo mediante alcoxilación catalizada con ácido. Además pueden emplearse por ejemplo hidróxidos dobles tal como se describen en el documento DE 43 25 237 A1, o es pueden usarse catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC adecuados se han divulgado por ejemplo en el documento DE 102 43 361 A1, en particular los párrafos [0029] a [0041] así como la bibliografía citada en el mismo. Por ejemplo, pueden emplearse catalizadores del tipo Zn-Co. Para llevar a cabo la reacción puede mezclarse el aminoalcohol con el catalizador, deshidratarse la mezcla tal como se describe anteriormente y hacerse reaccionar con los óxidos de alquíleno tal como se describe. Habitualmente no se emplean más de como 1000 ppm de catalizador con respecto a la mezcla, y el catalizador puede permanecer en el producto debido a esta baja cantidad. La cantidad de catalizador puede ser por regla general menor que 1000 ppm, por ejemplo 250 ppm y menor.

La alcoxilación puede efectuarse como alternativa también mediante reacción de los compuestos (IV) y (V) con carbonatos cíclicos tales como por ejemplo carbonato de etileno.

- 35 a2) Partiendo de alcanoles de fórmula V:

Tal como se describe en la sección a1) anterior para aminoalcoholes (II) pueden alcoxilarse de manera análoga también alcanoles R₆OH de manera en principio conocida para dar poliéteres (Ib-1). Los poliésteres así obtenidos pueden hacerse reaccionar a continuación mediante aminación reductora con amoniaco, aminas primarias o aminas secundarias (VII) según procedimientos habituales en procedimientos continuos o discontinuos con el uso de

catalizadores de hidrogenación o aminación habituales para ello tales como por ejemplo aquellos que contienen constituyentes catalíticamente activos a base de los elementos Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn, Ag, Au, Os, Ir, Cr, Mo" W o combinaciones de estos elementos entre sí, en cantidades habituales para dar las polieteraminas correspondientes (lb-2). La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o a altas viscosidades de políéter en presencia de un disolvente, preferentemente en presencia de compuestos alifáticos ramificados tales como por ejemplo isododecano. El componente amina (VII) se usa a este respecto en general en exceso, por ejemplo en un exceso de 2 a 100 veces, preferentemente de 10 a 80 veces. La reacción se lleva a cabo a presiones de 10 a 600 bar a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos a 10 horas. Despues del enfriamiento se separa por filtración el catalizador, se evapora el componente de amina excesivo (VII) y se destila el agua de reacción de manera azeotrópica o bajo una ligera corriente de nitrógeno.

Si la polieteramina resultante (lb-2) debía presentar funcionalidades amina primarias o secundarias (R_1 y/o R_2 iguales a H), esta puede convertirse a continuación en una polieteramina con función amina terciaria (R_1 y R_2 distintos de H). La alquilación puede tener lugar de manera en principio conocida mediante reacción con agentes de alquilación. Son adecuados en principio agentes de alquilación tales como por ejemplo haluros de alquilo, haluros de alquilarilo, sulfatos de dialquilo, óxidos de alquíleno dado el caso en combinación con ácido; ésteres de ácido carboxílico alifáticos o aromáticos, tales como en particular carboxilatos de dialquilo; alcanoatos; ésteres de ácido carboxílico cílicos no aromáticos o aromáticos; carbonatos de dialquilo; y mezclas de los mismos. Las reacciones para dar la polieteramina terciaria pueden tener lugar también mediante aminación reductora mediante reacción con un compuesto carbonílico tal como por ejemplo formaldehído en presencia de un agente reductor. Agentes reductores adecuados son ácido fórmico o hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo u homogéneo adecuado. Las reacciones pueden llevarse a cabo sin disolvente o en presencia de disolventes. Disolventes adecuados son por ejemplo H_2O , alcanoles tales como metanol o etanol, o 2-etilhexanol, disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno o mezclas de disolvente de la serie Solvesso, o disolventes alifáticos, en particular mezclas de disolventes alifáticos ramificados. Las reacciones se llevan a cabo a temperaturas de 10 °C a 300 °C a presiones de 1 a 600 bar a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos a 10 h. El agente de reducción se usa a este respecto al menos de manera estequiométrica, preferentemente en exceso, en particular en un exceso de 2 a 10 veces.

El producto de reacción así formado (polieteramina Ib-1 o Ib-2) puede purificarse teóricamente de manera adicional o eliminarse el disolvente. Pero habitualmente esto no es necesario de forma obligada, de tal manera que se puede pasar el producto de reacción sin purificación adicional a la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

30 A3.3) Aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo nitrógeno terciario, cuaternizable (no objeto de la invención)

Además como compuestos de nitrógeno cuaternizables son adecuadas aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo de nitrógeno terciario. Este grupo de compuestos es asimismo conocido y se describe por ejemplo en el documento WO 2008/060888 o US 2008/0113890 y el estado de la técnica adicional mencionado en los mismos, a los que se hace referencia expresamente por el presente documento.

Las aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo amino terciario pueden derivarse de un polímero de olefina y una amina tal como amoniaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de los mismos. Estos pueden producirse mediante una pluralidad de procedimientos, tales como por ejemplo los siguientes procedimientos expuestos a modo de ejemplo a continuación:

40 un procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno, comprende la reacción de un polímero de olefina halogenado con una amina, tal como se describe en las patentes de los Estados Unidos 3.275.554, 3.438.757, 3.454.555, 3.565.804, 3.755.433 y 3.822.289.

Otro procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno comprende la reacción de una olefina hidroformilada con una poliamina e hidrogenación del producto de reacción, tal como se describe en los documentos US 5.567.845 y 5.496.383

Otro procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno comprende la conversión de un polialqueno con ayuda de un reactivo de epoxidación convencional con o sin catalizador, en el epóxido correspondiente y la reacción del epóxido para dar la amina sustituida con polialqueno mediante reacción con amoniaco o una amina en las condiciones de la aminación reductora, tal como se describe en el documento US 5,350,429.

50 Otro procedimiento para la producción de aminas sustituidas con polialqueno comprende la hidrogenación de un β -aminonitrilo, que se preparó mediante reacción de una amina con un nitrilo, tal como se describe en el documento US 5.492.641.

Otro procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno comprende la hidroformilación de un polibuteno o polisobutileno con un catalizador, tal como rodio o cobalto, en presencia de CO e hidrógeno a presiones y temperaturas elevadas, tal como se describe en el documento US 4,832,702.

En una forma de realización de la invención, los polialquenos usados para la producción se derivan de polímeros de olefina. Los polímeros de olefina pueden comprender homopolímeros y copolímeros de monómeros de olefina polymerizables con 2 a aproximadamente 16 átomos de carbono, de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono o de

2 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

Interpolímeros son aquellos en los que dos o más monómeros de olefina se interpolimerizan según procedimientos convencionales conocidos, produciéndose polialquenos con unidades dentro de su estructura, que se derivan de cada uno de los dos o más monómeros de olefina.

5 Por lo tanto, los "interpolímeros" comprenden copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros.

"Polialquenos", de los que se derivan las aminas sustituidas con polialqueno, se denominan convencionalmente con frecuencia también "poliolefinas".

10 Los monómeros de olefina, de los que se derivan los polímeros de olefina, son monómeros de olefina polimerizables, que presentan uno o varios grupos etilénicamente insaturados (es decir $>\text{C}=\text{C}<$), es decir, son monómeros monoolefínicos, tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno (2-metil-1-buteno), 1-octeno o monómeros poliolefínicos (habitualmente monómeros diolefínicos) tales como 1,3-butadieno e isopreno.

Los monómeros de olefina son habitualmente olefinas terminables polimerizables, es decir, olefinas, que presentan en su estructura el grupo $>\text{C}=\text{CH}_2$. En cambio, pueden emplearse también monómeros de olefina interiores polimerizables, que se caracterizan por grupos de fórmula $>\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}<$

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

20 En otra forma de realización, el polímero de olefina puede producirse mediante polimerización de una corriente de refinería C₄ con un contenido en buteno de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 75 por ciento en peso y un contenido en isobuteno de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 por ciento en peso en presencia de un catalizador de ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos contienen habitualmente principalmente (más de aproximadamente el 80 % de todas las unidades de repetición) de unidades de repetición de isobuteno del tipo (-CH₂-C(CH₃)₂-)

25 En otra forma de realización, el sustituyente de polialqueno de la amina sustituida con polialqueno se deriva de un poliisobutileno.

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

35 Las monoaminas están sustituidas en general con un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarburo pueden ser en particular alifáticos y libres de grupos acetilénicamente insaturados y presentar de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En particular pueden mencionarse restos hidrocarburo alifáticos saturados con 1 a 30 átomos de carbono.

40 En otra forma de realización, las monoaminas pueden presentar la fórmula HNR₁R₂, en la que R₁ es un grupo hidrocarburo con hasta 30 átomos de carbono y R₂ hidrógeno o un grupo hidrocábilo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas adecuadas son metilamina, etilamina, dietilamina, 2-ethylhexilamina, di-(2-ethylhexil)-amina, n-butilamina, di-n-butilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metil-laurilaminas y oleilamina.

45 Monoaminas aromáticas son aquellas monoaminas, en las que un átomo de carbono de la estructura de anillo aromática está unido directamente al átomo de nitrógeno de amina. El anillo aromático será habitualmente un anillo aromático mononuclear (es decir derivado de benceno), pero puede presentar también anillos aromáticos condensados, y en particular aquellos derivados de naftaleno. Ejemplos de monoaminas aromáticas son anilina, di(para-metilfenil)amina, naftilamina, N-(n-butil)anilina. Ejemplos de monoaminas aromáticas sustituidas de manera alifática, sustituidas de manera cicloalifática y sustituidas de manera heterocíclica son: para-dodecilanilina, naftilamina sustituida con ciclohexilo y anilina sustituida con tienvilo.

50 Las hidroxiaminas son asimismo monoaminas adecuadas. Compuestos de este tipo son los análogos sustituidos con hidroxihidrocábilo de las monoaminas mencionadas anteriormente.

55 En una forma de realización, las hidroxi-monoaminas pueden presentar la fórmula HNR₃R₄, en la que R₃ representa un grupo alquilo hidroxisustituido con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y en una forma de realización presenta hasta 10 átomos de carbono; y R₄ representa un grupo alquilo sustituido con hidroxi con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrógeno o un grupo hidrocábilo con hasta aproximadamente 10 átomos

de carbono. Ejemplos de monoaminas hidroxi-sustituidos comprenden: etanolamina, di-3-propanolamina, 4-hidroxibutilamina, dietanolamina y N-metil-2-hidroxipropilamina.

En otra forma de realización, la amina de las aminas sustituidas con polialqueno son una poliamina. La poliamina puede ser alifática, cicloalifática, heterocíclica o aromática. Ejemplos de las poliaminas comprenden: 5 alquilenpoliaminas, poliaminas que contienen grupos hidroxi, arilpoliaminas y poliaminas heterocíclicas.

Las alquilenpoliaminas comprenden aquellas de la siguiente fórmula



en la que n se encuentra en el intervalo de 1 a aproximadamente 10 y por ejemplo en el intervalo de 2 a 10 aproximadamente 7, o de 2 a aproximadamente 5, y el grupo "alquieno" presenta de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como por ejemplo de 2 a aproximadamente 6, o de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono; los restos R⁵ independientemente entre sí representan hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido con hidroxilo o amina de en cada caso hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Típicamente R⁵ significa H o alquilo inferior (un grupo alquilo con 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono), en particular H. Las alquilenpoliaminas de este tipo comprenden: metilenpoliaminas, etilenpoliaminas, butilenpoliaminas, 15 propilenpoliaminas, pentilenpoliaminas, hexilenpoliaminas y heptilenpoliaminas. Los homólogos superiores de aminas de este tipo y piperazinas sustituidas con aminoalquilo relacionadas están asimismo incluidas.

Alquilenpoliaminas específicas para la producción de las aminas sustituidas con polialqueno son las siguientes: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, trimetilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di(heptametilen)triamina, 20 tripropilentetramina, pentaetilenhexamina, di(trimetilen-triamina), N-(2-aminoethyl)piperazina y 1,4-bis-(2-aminoethyl)piperazina.

25 etilenpoliaminas, tal como los mencionados anteriormente, son especialmente adecuados por motivos de costes y efectividad. Poliaminas de este tipo se describen en detalle en el capítulo "Diamine und höhere Amine" en Encyclopedia of Chemical Technology, segunda edición, Kirk - Othmer, tomo 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, sección de John Wiley & Sons, 1965. Los compuestos de este tipo se preparan de la manera más cómoda mediante la reacción de un cloruro de alquieno amoniaco o mediante reacción de una etilenimina con un reactivo de apertura de anillo tal como amoniaco. Estas reacciones llevan a la producción de mezclas complejas de alquilenpoliaminas, inclusive productos de condensación cíclicos tales como piperazinas.

30 Otros tipos adecuados de mezclas de poliamina son los productos formados mediante arrastre de las mezclas de poliamina que se han descrito anteriormente como residuo y denominadas con frecuencia "cola de poliamina". En general son productos de cola de alquilenpoliamina aquellos que contienen menos de dos, habitualmente menos del 1 % en peso de material que ebulle por debajo de aproximadamente 200 °C. Un ejemplo típico de colas de etilenpoliamina de este tipo son productos denominados con "E-100" de Dow Chemical Company en Freeport, Texas. Estas colas de alquilenpoliamina comprenden productos de condensación cíclicos tales como piperazina y análogos 35 superiores de dietilentriamina, trietilenetriaminas y similares.

40 Las poliaminas que contienen grupos hidroxilo comprenden: hidroxialquilalquilenpoliaminas con uno o varios sustituyentes hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno. Las poliaminas de este tipo pueden prepararse mediante reacción de las alquilenpoliaminas descritas anteriormente con uno o varios óxidos de alquieno (por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno). Productos de reacción de óxido de alquieno-alcanolamina similares pueden ser también por ejemplo los productos de la reacción de alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias con etileno, propileno o epóxidos superiores en una relación en moles de 1:1 a 1:2. Las relaciones de reactantes y temperaturas para llevar a cabo reacciones de este tipo son conocidas por el experto en la materia.

45 En otra forma de realización, la alquilenpoliamina sustituida con hidroxialquilo, puede ser un compuesto en el que el grupo hidroxialquilo es un grupo hidroxi-alquilo inferior, es decir presenta menos de ocho átomos de carbono. Ejemplos de poliaminas sustituidas con hidroxialquilo de este tipo comprenden N-(2-hidroxietil)etilendiamina (también conocida como 2 - (2-aminoethylamino) etanol), N, N-bis (2-hidroxietil) etilendiamina, 1 - (2 - hidroxietil) piperazina, dietilentriamina sustituidas con mono-hidroxipropilo, tetraetilenpentamina sustituida con dihidroxipropilo y N-(3-hidroxibutyl) tetrametilendiamina.

50 Las arilpoliaminas son análogos de las monoaminas aromáticas mencionadas anteriormente. Los ejemplos de arilpoliaminas comprenden: N, N'-di-n-butil-para-fenilendiamina y bis-(para-aminofenil)metano.

55 Las mono- y poliaminas heterocíclicas pueden comprender: aziridinas, azetidinas, azolidinas, piridinas, pirroles, indoles, piperidinas, imidazoles, piperazinas, isoindoles, purinas, morfolinas, tiomorfolinas, N-aminoalquilmorpholininas, N-aminoalquiltiomorpholininas, N-aminoalquilpiperazinas, N, N'-diamino-alquilpiperazinas, azepinas, azocinas, azoninas, azecinas y tetra-, di-y perhidroderivados de cada uno de los compuestos anteriores y mezclas de dos o varias de estas aminas heterocíclicas. Aminas heterocíclicas típicas son aminas heterocíclicas de 5 y 6 miembros saturadas, que solo presentan nitrógeno, oxígeno y / o azufre en el heterociclo, en particular piperidinas, piperazinas, tiomorfolinas, morfolinas, pirrolidinas y similares. piperidina, piperidinas sustituidas con aminoalquilo, piperazina, piperazinas sustituidas con aminoalquilo, morfolina, morfolinas sustituidas con aminoalquilo, pirrolidina y pirrolidinas sustituidas de

aminoalquilo son especialmente preferidas. Habitualmente los sustituyentes de aminoalquilo están unidos a un átomo de nitrógeno, que es parte del heterociclo. Ejemplos especiales de tales aminas heterocíclicas comprenden N-aminopropilmorfolina, N-aminoetilpiperazina y N, N'-diaminoetilpiperazina. Las poliaminas hidroxi-heterocíclicas son también adecuadas. Los ejemplos comprenden: N-(2-hidroxietil)ciclohexilamina, 3-hidroxiciclopentilamina, parahidroxi-anilina y N-hidroxietilpiperazina.

Ejemplos de aminas sustituidas con polialqueno son los siguientes: poli(propileno)amina, poli(buten)-amina, N, N-dimetilpoliisobutilenaminas; polibutenmorfolinas N-, N-polí (buten)-etilendiamina, N-polí (propilen) trimetilendiamina, N-polí (buteno), dietilentriamina, N',N'-polí(buteno)tetraetilenpentamina y N,N-dimetil-N'polí(propileno)-1,3-propilendiamina.

10 El peso molecular promedio en número de aminas sustituidas con polialqueno de este tipo asciende aproximadamente a de 500 a aproximadamente 5000, tal como por ejemplo de 1000 a aproximadamente 1500 o de aproximadamente 500 a aproximadamente 3000.

15 Cada una de las aminas sustituidas con polialqueno mencionadas anteriormente, que son aminas secundarias o primarias, pueden alquilarse para dar aminas terciarias con agentes de alquilación, que son conocidos también como agentes de cuaternización, tales como sulfatos de dialquilo, haluros de alquilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; Epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido y mezclas de los mismos. Cuando se usan determinados agentes de cuaternización, tales como haluros de alquilo o sulfatos de dialquilo, entonces puede ser necesario, facilitar una base o agente básico, tal como carbonato de sodio o hidróxido de sodio, para dar como resultado la forma de amina terciaria libre. Las aminas primarias requieren dos equivalentes de agente de alquilación y dos equivalentes de base, para obtener una amina terciaria. En otra forma de realización, la alquilación de aminas primarias puede llevarse a cabo con frecuencia en cuatro etapas sucesivas, en primer lugar un tratamiento con el agente de alquilación y un segundo tratamiento con una base y entonces repetir las dos etapas. En otra forma de realización, la alquilación de una amina primaria tendrá lugar en una etapa, por ejemplo con el uso de dos moles de haluro de alquilo en presencia de un exceso de base heterogénea, tal como carbonato de sodio. La poliamina puede estar alquilada de manera en sí conocida de manera exhaustiva o parcialmente.

20 En otra forma de realización, la alquilación de aminas primarias y aminas secundarias para dar aminas terciarias puede tener lugar con epóxidos. A diferencia de los haluros de alquilo, en el caso del uso de un epóxido no es necesario ningún tratamiento con base para obtener la amina libre. Típicamente, en la alquilación de aminas con epóxidos se emplea al menos un mol de epóxido para cada átomo de hidrógeno en la amina. En la alquilación para dar la amina terciaria con un epóxido no son necesarios ni ácido ni base adicionales.

25 Además es manera especialmente preferente, poliisobutendimetilamina puede obtenerse mediante hidroformilación de poliisobuteno (Mn 1000) y posterior aminación reductora con dimetilamina, véase el Ejemplo B del documento WO 2008/060888.

A3.4) Productos de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y que contiene adicionalmente al menos un grupo amino cuaternizable (no objeto de la invención);

30 Compuestos de este tipo se describen por ejemplo en el documento WO2013/000997 de la solicitante, a los que se hace referencia expresamente por el presente documento.

35 Como compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo adecuados, o bien agentes de acilación sustituidos con hidrocarbilo pueden mencionarse:

40 Los compuestos de ácido policarboxílico empleados son ácidos carboxílicos alifáticos di- o polivalentes (tal como por ejemplo tri- o tetravalentes), en particular ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos, así como análogos de los mismos, tales como anhídridos o ésteres de alquilo inferior (parcial o completamente esterificados), y dado el caso sustituidos con uno o varios (tal como por ejemplo 2 o 3), en particular un resto alquilo de cadena larga y/o un resto hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular un resto polialquíleno. Ejemplos son ácidos policarboxílicos C₃ - C₁₀, tales como los ácidos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaíco y ácido sebácico, y sus análogos ramificados; así como el ácido tricarboxílico ácido cítrico; así como anhídridos o ésteres de alquilo inferior de los mismos. Los compuestos de ácido policarboxílico pueden generarse también a partir de los ácidos monoinsaturados correspondientes y adición de al menos un resto alquilo de cadena larga y/o resto hidrocarbilo de alto peso molecular. Ejemplos de ácidos monoinsaturados adecuados son ácido fumárico, ácido maleico, ácido itaconíco.

45 El resto hidrocarbilo "de cadena larga" o "de alto peso molecular" hidrófobo, que procura la solubilidad suficiente del producto cuaternizado en el carburante, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, tal como por ejemplo de 113 a 10.000, o de 200 a 10.000 o de 350 a 5.000, tal como por ejemplo de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500, o de 800 a 1.500. Como restos hidrocarbilo hidrófobos típicos cabe mencionar restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobuteno, por ejemplo con un peso molecular promedio número M_n de 3.500 a 5.000, de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500 y de 800 a 1.500.

50 Están descritos compuestos sustituidos con hidrocarbilo adecuados, por ejemplo, en los documentos DE 43 19 672 y

WO2008/138836.

Los compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo adecuados comprenden también formas poliméricas, en particular diméricas de tales compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo. Las formas diméricas contienen, por ejemplo, dos grupos anhídrido de ácido que se pueden hacer reaccionar

5 independientemente entre sí en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención con el compuesto de nitrógeno cuaternizable.

Los compuestos de nitrógeno cuaternizables, reactivos con compuesto de ácido policarboxílico anterior se seleccionan entre

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

15 En particular los compuestos de nitrógeno cuaternizables están seleccionados entre

- d. monoaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo.
- e. Diaminas alifáticas de cadena lineal o ramificadas con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno terciario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno cuaternario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario;

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

25 Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" se pueden mencionar: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, siendo los grupos hidroxialquilo iguales o distintos y estando definidas, además, tal como anteriormente. A este respecto, hidroxialquilo se refiere, en particular, a 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

30 Por ejemplo se pueden mencionar las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y en particular "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, siendo los grupos hidroxialquilo iguales o distintos y estando definidas, además, tal como anteriormente. A este respecto, hidroxialquilo se refiere, en particular, a 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; a este respecto, alquíleno se refiere en particular a etileno, propileno o butileno.

35 Son "diaminas" adecuadas alquilendiaminas, así como los análogos sustituidos con N-alquilo de las mismas, tales como alquilendiaminas N-monoalquiladas y las alquilendiaminas N,N- o N,N'-dialquiladas. Alquíleno se refiere en particular a alquíleno C₁₋₇ o C₁₋₄ de cadena lineal o ramificado, tal como se ha definido anteriormente. Alquilo se refiere en particular a alquilo C₁₋₄ de acuerdo con la anterior definición. Son ejemplos en particular etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina e isómeros de la misma, pentandiamina e isómeros de la misma, hexandiamina e isómeros de la misma, heptandiamina e isómeros de la misma, así como derivados mono- o polialquilados, tal como por ejemplo mono- o dialquilados C_{1-C₄}, tal como por ejemplo metilados, de los compuestos de amina mencionados anteriormente, tales como 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA), N,N-dietilaminopropilamina, y N,N-dimetil-aminoetilamina.

40 Son "poliaminas" de cadena lineal adecuadas, por ejemplo, dialquilentriamina, trialquilentetramina, tetraalquilenpentamina, pentaalquilenhexamina, así como los análogos sustituidos con N-alquilo de las mismas, tales como alquilenpoliaminas N-monoalquiladas y N,N- o N,N'-dialquiladas. Alquíleno se refiere en particular a alquíleno C₁₋₇ o C₁₋₄ de cadena lineal o ramificado, tal como se ha definido anteriormente. Alquilo se refiere en particular a alquilo C₁₋₄ de acuerdo con la anterior definición.

45 Son ejemplos en particular dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, pentabutilenhexamina; así como los derivados de N,N-dialquilo de las mismas, en particular los derivados de N,N-di-alquilo C₁₋₄ de las mismas. Como ejemplos se pueden mencionar: N,N-dimetildimetilentriamina, N,N-dietildimetilentriamina, N,N-dipropildimetilentriamina, N,N-dimetildietilen-1,2-triamina, N,N-dietildietilen-1,2-triamina, N,N-dipropildietilen-1,2-triamina, N,N-dimetildipropilen-1,3-triamina (es decir DMAPAPA), N,N-dietildipropilen-1,3-triamina, N,N-dipropildipropilen-1,3-triamina, N,N-dimetildibutilen-1,4-triamina, N,N-dietildibutilen-1,4-triamina, N,N-dipropildibutilen-1,4-triamina, N,N-dimetildipentilen-1,5-triamina, N,N-dipropildipentilen-1,5-triamina, N,N-dimetildihexilen-1,6-triamina, N,N-dietildihexilen-1,6-triamina y N,N-dipropildihexilen-1,6-triamina,

Son "diaminas carbocíclicas aromáticas" con dos grupos amino primarios los derivados sustituidos con di-amino de benceno, bifenilo, naftaleno, tetrahidronaftaleno, fluoreno, indeno y fenantreno.

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

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

- 10 - heterociclos aromáticos de 5 miembros, que contienen, aparte de átomos de carbono uno, dos o tres átomos de nitrógeno o uno o dos átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno como miembros del anillo, por ejemplo furano, tiano, pirrol, pirazol, tiazol, imidazol y 1,3,4-triazol; isoxazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol
- 15 - heterociclos de 6 miembros que contienen, aparte de átomos de carbono, uno o dos o uno, dos o tres átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo piridinilo, piridazina, pirimidina, pirazinilo, 1,2,4-triazina, 1,3,5-triazin-2-ilo;

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

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

Cabe mencionar en particular los siguientes grupos de clases individuales de compuestos de nitrógeno cuaternizables:

Grupo 1:

NOMBRE	FÓRMULA
Diaminas con segundo átomo de N primario	
etilendiamina	
1,2-propilendiamina	
1,3-propilendiamina	
butilendiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
1,5-pentilendiamina	
pentandiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
NOMBRE	FÓRMULA
Diaminas con segundo átomo de N primario	
hexanodiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
heptanodiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
Di- y poliaminas con segundo átomo de N secundario	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
dietilentriamina (DETA)	
dipropilentriamina (DPTA), 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina)	
trietilentetramina (TETA)	
tetraetilenpentamina (TEPA)	
pentaetilenhexamina	
N-metil-3-amino-1-propilamina	
bishexametilentriamina	
Compuestos aromáticos	
diaminobencenos, tales como por ejemplo	
Compuestos aromáticos	
diaminopiridinas, tales como por ejemplo	

Grupo 2:

NOMBRE	FÓRMULA
Heterociclos	
1-(3-aminopropil)imidazol	
4-(3-aminopropil)-morfolina	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
1-(2-aminoethyl)piperidina	
2-(1-piperazinil)etilamina (AEP)	
N-metilpiperazina	
Aminas con segundo átomo de N terciario	
3,3-diamino-N-metildipropilamina	
3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA)	
N,N-diethylaminopropilamina	
N,N-dimetilaminoethylamina	

Grupo 3:

NOMBRE	FÓRMULA
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
dietanolamina	
diisopropanolamina	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
trietanolamina, (2,2 ^I ,2 ^{II} -nitrilotrietanol)	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
tris(hidroximetil)amina	
3-dimetilamino-1-propanol	
3-diethylamino-1-propanol	
Alcoholes con amina terciaria	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-diethylamino-1-butanol	

La reacción del compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo con el compuesto de nitrógeno cuaternizable se puede realizar en condiciones controladas térmicamente, de tal manera que esencialmente no se produce ninguna reacción de condensación. En particular, entonces no se puede observar formación alguna de agua de reacción. En particular, una reacción de este tipo se produce a una temperatura en el intervalo de 10 a 80, en particular de 20 a 60 o de 30 a 50 °C. La duración de la reacción se puede encontrar, a este respecto, en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas.

5 La reacción se puede realizar a este respecto a una presión de aproximadamente 0,1 a 2 atm, en particular, no obstante, a aproximadamente presión normal. Por ejemplo es conveniente una atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno.

En particular puede realizarse la reacción también con temperaturas elevadas, que favorecen una condensación, por ejemplo en el intervalo de 90 a 100 °C o de 100 a 170 °C. La duración de la reacción se puede encontrar, a este respecto, en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a 15 aproximadamente 10 horas. La reacción se puede realizar a este respecto a una presión de aproximadamente 0,1 a 2 atm, en particular, no obstante, a aproximadamente presión normal.

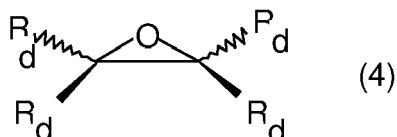
Los reactantes se disponen en particular en cantidades aproximadamente equimolares, dado el caso es deseable un exceso molar bajo, por ejemplo de 0,05 a 0,5 veces, tal como por ejemplo de 0,1 a 0,3 veces, del compuesto de ácido policarboxílico. En caso necesario se pueden disponer los reactantes en un disolvente alifático o aromático orgánico inerte adecuado o en una mezcla de los mismos. Son ejemplos típicos por ejemplo disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. El disolvente puede servir por ejemplo también para eliminar agua de condensación de manera azeotrópica de la mezcla de reacción. Pero en particular, las reacciones se llevan a cabo sin disolvente.

En teoría, el producto de reacción formado de este modo se puede continuar purificando o se puede retirar el disolvente. Pero habitualmente esto no es necesario de forma obligada, de tal manera que se puede pasar el producto de reacción sin purificación adicional a la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

10 Ha de mencionarse especialmente el producto de condensación de anhídrido de ácido polisobutlenosuccínico (Glissopal® SA de la empresa BASF producido a partir de polisobuteno (Mn 1000) y anhídrido de ácido maleico de manera conocida) y N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (CAS 109-55-7), véase el ejemplo de preparación 1 del documento WO 2013/000997.

A4) Agente de cuaternización:

15 En otra forma de realización especial tiene lugar la cuaternización del al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable con al menos un agente de cuaternización seleccionado de epóxidos, en particular epóxidos de hidrocarbilo.



20 Donde los restos R_d contenidos en la misma son restos iguales o distintos y representan H o representan un resto hidrocarbilo, presentando el resto hidrocarbilo al menos 1 a 10 átomos de carbono. En particular estos son restos alifáticos o aromáticos, tales como por ejemplo restos alquilo C₁₋₁₀ lineales o ramificados o restos aromáticos, tales como fenilo o alquil C₁₋₄-fenilo.

25 Como epóxidos de hidrocarbilo son adecuados por ejemplo óxidos de alquieno alifáticos y aromáticos, tales como en particular óxidos de alquieno C₂₋₁₂, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butíleno, óxido de 2,3-butíleno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1,2-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 2-ethyl-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-penteno, óxido de 1,2-decenio, óxido de 1,2-dodeceno u óxido de 4-metil-1,2-penteno; así como óxidos de etileno sustituidos con compuesto aromático, tales como dado el caso óxido de estireno sustituido, en particular óxido de estireno u óxido de 4-metil-estireno.

30 En el caso del uso de epóxidos como agente de cuaternización se usan éstos en presencia de ácidos libres, en particular en presencia de ácidos protónicos sustituidos con hidrocarbilo libres, en particular saturados, dado el caso sustituidos, en particular no sustituidos, tal como sobre todo ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, en particular ácidos dicarboxílicos C_{3-C₂₈} o C_{3-C₁₂} sustituidos con hidrocarbilo, en particular ácido dicarboxílico C_{3-C₆} saturado, no sustituido.

35 Los ácidos dicarboxílicos adecuados son a este respecto ácidos saturados, tal como ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico y ácido dodecandioico o ácidos de peso molecular superior, tal como ácido tetra-, hexa- u octadecandioico, ácidos sustituidos, tal como ácido mágico, ácido α-cetoglutárico, ácido oxalacético; ácido glutámico; ácido aspártico; y ácidos insaturados, tal como ácido maleico y ácido fumárico; tal como en particular ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico y ácido pimélico.

Ademas son adecuados ácidos dicarboxílicos aromáticos, tal como por ejemplo ácido ftálico.

En el caso que se necesario o deseable pueden usarse también ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo en su forma anhídrido. Para la cuaternización se produce la apertura de anillo del anhídrido entonces mediante adición de agua.

45 Otras configuraciones con respecto a ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo:

Los ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo pueden prepararse mediante hidrólisis de los correspondientes anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos con hidrocarbilo de manera en principio conocida, tal como se describe por ejemplo en el documento DE 2443537. La hidrólisis se realiza preferentemente con cantidades estequiométricas de agua a temperaturas de 50 a 150 °C, sin embargo puede usarse también un exceso de agua. La hidrólisis puede realizarse sin disolvente o en presencia de un disolvente inerte. Son ejemplos típicos por ejemplo disolventes de la

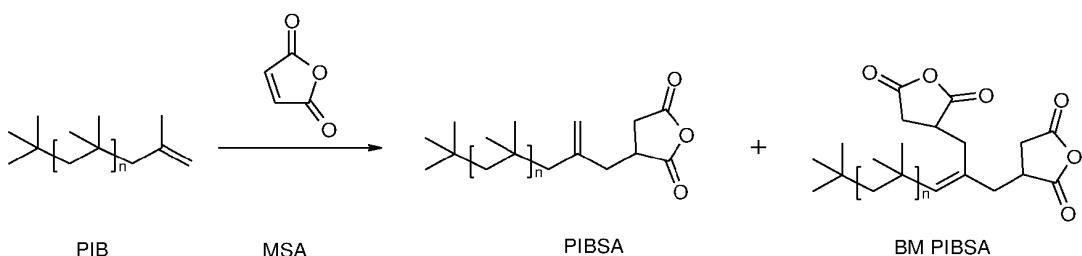
serie Solvesso, tolueno, xileno o hidrocarburos saturados de cadena lineal y ramificados tal como parafina o naftenos. El disolvente puede eliminarse tras la hidrólisis, preferentemente permanece sin embargo y se usa como disolvente o co-solvente para la posterior cuaternización.

- 5 Los anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos con hidrocarbilo preferentes son anhídridos de ácido succínico sustituidos con hidrocarbilo, tal como se comercializan por ejemplo por la empresa Pentagon: anhídrido n-dodecenilsuccínico CAS 19780-11-1, anhídrido n-octadecenilsuccínico CAS. 28777-98-2, anhídrido i-octadecenilsuccínico CAS. 28777-98-2, anhídrido i-hexadecenilsuccínico/anhídrido i-octadecenilsuccínico CAS 32072-96-1 & 28777-98-2, anhídrido n-octenilsuccínico CAS 26680-54-6. anhídrido tetrapropenilsuccínico CAS. 26544-38-7.

10 Además se prefiere anhídrido poliisobutenosuccínico (PIBSA). La preparación de PIBSA a partir de poliisobuteno (PIB) y anhídrido maleico (MSA) se conoce en principio y conduce a una mezcla de PIBSA y PIBSA bismaleinizado (BM PIBSA, véase por favor el esquema 1 a continuación), que generalmente no se purifica, sino que se procesa tal cual. La relación de los dos componentes uno con respecto al otro puede indicarse como grado de bismaleinización (BMG). El BMG se conoce en principio (véase el documento US 5.883.196) y se determina tal como se describe en el

15 documento US 5.883.196.

Esquema 1



- En particular se prefiere PIBSA con un grado de bismaleinización de hasta el 30, preferentemente hasta el 25 y de manera especialmente preferente hasta el 20 %. Por regla general asciende el grado de bismaleinización a al menos el 2, preferentemente a al menos el 5 y de manera muy especialmente preferente a al menos el 10 %. La preparación dirigida se ha descrito por ejemplo en el documento US 5.883.196. Para la preparación es adecuado en particular PIB altamente reactivo (HR-PIB) con Mn en el intervalo de 500 a 3000, por ejemplo de 550 a 2500, de 800 a 1200 o de 900 a 1100. Mn se determina a este respecto por medio de CPG tal como se describe en el documento US 5.883.196. PIBSA especialmente preferente preparado a partir de HR-PIB (Mn = 1000) tiene índices de saponificación de 85-95 mg de KOH/g.

Un ejemplo no limitativo de un PIBSA especialmente adecuado es Glissopal® SA F de la empresa BASF, preparado a partir de HR-PIB ($M_n = 1000$) con un grado de bismaleinización del 15 % y un índice de saponificación de 90 mg de KOH/g.

30 Es concebible también, aunque menos preferente, hacer reaccionar los anhídridos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo mencionados anteriormente en lugar de con agua, con un alcohol, preferentemente un monoalcohol, de manera especialmente preferente un alkanol, o una amina para dar el correspondiente monoéster o bien monoamida de los ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo. A este respecto es importante que con una reacción de este tipo quede en la molécula una función ácido.

35 Si la cuaternización se realiza en presencia de un alcohol, entonces se usa para una reacción de este tipo de los anhídridos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo preferentemente el mismo alcohol que como disolvente en la cuaternización, o sea preferentemente 2-ethylhexanol o 2-propilheptanol, así como butildiglicol, butilglicol, metoxipropoxipropanol o butoxidipropanol.

Una alcohólisis de este tipo se realiza preferentemente con cantidades estequiométricas de alcohol o amina a temperaturas de 50 a 150 °C, sin embargo puede usarse también un exceso de alcohol o amina, preferentemente alcohol. Éste permanece entonces de manera conveniente en la mezcla de reacción y sirve en la siguiente cuaternización como disolvente.

A5) Preparación de aditivos de acuerdo con la invención:

a) Cuaternización

45 La cuaternización con un epóxido de fórmula (4) se realiza básicamente de acuerdo con los procedimientos conocidos. Si la temperatura de ebullición de un componente de la mezcla de reacción, en particular del epóxido, se encuentra con presión normal por encima de la temperatura de reacción, se realiza la reacción de manera conveniente en un autoclave.

Por ejemplo se mezcla en un autoclave una solución de la amina terciaria con el ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo orgánico (tal como por ejemplo ácido poliisobutenosuccínico) en las cantidades necesarias aproximadamente estequiométricas. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable puede usarse por ejemplo de 0,1 a 2,0, de 0,2 a 1,5, o de 0,5 a 1,25 equivalentes de ácido dicarboxílico. En particular se usan sin embargo de manera aproximada proporciones molares del ácido dicarboxílico. A continuación se lava de manera suficiente con N₂, y se ajusta una presión previa adecuada y el epóxido (por ejemplo óxido de propileno) se dosifica en las cantidades estequiométricas necesarias a una temperatura entre 20 °C y 180 °C. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable puede usarse por ejemplo de 0,1 a 4,0, de 0,2 a 3, o de 0,5 a 2 equivalentes de epóxido. En particular se emplean en cambio aproximadamente de 1 a 2 equivalentes de epóxido en relación con la amina terciaria para cuaternizar por completo el grupo amino terciario. En particular puede fijarse también un exceso molar de óxido de alquíleno, de manera que se esterifica el grupo carboxilo libre del ácido dicarboxílico parcial o completamente. A continuación se agita posteriormente durante un espacio de tiempo adecuadamente largo de algunos minutos hasta aproximadamente 24 horas, tal como por ejemplo aproximadamente 10 h a una temperatura entre 20 °C y 180 °C (por ejemplo 50 °C), se enfriá, tal como por ejemplo hasta aproximadamente de 20 a 50 °C, se lava con N₂ y se vacía el reactor.

La reacción se puede realizar a este respecto a aproximadamente de 0,1 a 20 bar, tal como por ejemplo de 1 a 10 o de 1,5 a 5 bar de presión. La reacción puede realizarse sin embargo también a presión normal. En particular es conveniente una atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno.

En caso necesario se pueden disponer los reactantes en un disolvente alifático o aromático orgánico adecuado o en una mezcla de los mismos para la cuaternización. Son ejemplos típicos por ejemplo disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno o 2-etilhexanol, o 2-propilheptanol, así como butildiglicol, butilglicol, metoxipropoxipropanol, butoxidipropanol o hidrocarburos saturados de cadena lineal y ramificados, tal como parafina o naftenos. En cambio, la cuaternización se puede llevar a cabo también en ausencia de un disolvente.

La cuaternización puede realizarse en presencia de un disolvente prótico, dado el caso también en combinación con un disolvente alifático o aromático. Los disolventes próticos adecuados tienen en particular una constante dieléctrica (a 20 °C) superior a 7. El disolvente prótico puede contener uno o varios grupos OH y puede ser también agua. Disolventes adecuados pueden ser también alcoholes, glicoles y glicoléter. En particular, los disolventes próticos adecuados pueden ser aquellos que se han mencionado en el documento WO 2010132259. En particular, disolventes adecuados son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, todos los isómeros del butanol, todos los isómeros del pentanol, todos los isómeros del hexanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, así como también mezclas de distintos alcoholes. La presencia de un disolvente prótico puede influir positivamente en la conversión y la velocidad de reacción de la cuaternización.

b) Tratamiento de la mezcla de reacción

En teoría, el producto final de reacción formado de este modo se puede continuar purificando o se puede retirar el disolvente. Dado el caso puede eliminarse el reactivo en exceso, tal como por ejemplo epóxido en exceso. Esto puede suceder por ejemplo mediante introducción de nitrógeno a presión normal o a presión reducida. Para mejorar la procesabilidad adicional de los productos, puede añadirse también después de la reacción disolvente, tal como por ejemplo disolvente de la serie Solvesso, 2-etilhexanol, o esencialmente disolventes alifáticos. Pero habitualmente esto no es necesario de forma obligada, de modo que el producto de reacción pueda usarse sin purificación posterior como aditivo, dado el caso tras mezclado con otros componentes de aditivo (véase a continuación).

Una forma de realización preferente de la presente invención describe que los compuestos de amonio cuaternizados presentan una pérdida de peso en un análisis termogravimétrico (TGA) a 350 °C inferior al 50 % en peso, tal como por ejemplo inferior al 40, inferior al 35, inferior al 30, inferior al 20 o inferior al 15, tal como por ejemplo hasta del 0 al 5 % en peso de pérdida de peso.

Para ello se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) de manera correspondiente a la norma ISO-4154. En particular se realiza en el ensayo un transcurso de 50° a 900 °C con una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C por minuto bajo una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de 60 ml por minuto.

B) Otros componentes de aditivo

El carburante aditivado con el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es un carburante Otto o en particular un carburante de destilado medio, sobre todo un carburante diésel.

El carburante puede contener otros aditivos habituales para mejorar la eficacia y/o para reprimir el desgaste,

En el caso de carburantes diésel, estos son en primera línea aditivos de detergencia habituales, aceites portadores, mejoradores del flujo en frío, mejoradores de la capacidad de lubricación (Lubricity Improver), inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, dehazer, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

En el caso de carburantes Otto, estos son, sobre todo, mejoradores de la capacidad de lubricación (Friction Modifier), inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, dehazer, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metallocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

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

5 B1) Aditivos de detergencia

Preferentemente, en el caso de los aditivos de detergencia habituales se trata de sustancias anfílicas, que poseen al menos un resto hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000 y al menos una agrupación polar, que está seleccionada entre:

- 10 (Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;
- (Db) grupos nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo;
- (Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;
- (Dd) grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;
- 15 (De) grupos ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;
- (Df) agrupaciones de polioxialquileno C₂ a C₄, que están terminados mediante grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas, o mediante grupos carbamato;
- (Dg) grupos éster de ácido carboxílico;
- (Dh) agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupo hidroxi y/o amino y/o amido y/o imido; y/o
- 20 (Di) agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El resto hidrocarburo hidrófobo en los anteriores aditivos de detergencia, que sirven para la solubilidad suficiente en el carburante, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, de manera especialmente preferente de 300 a 5.000, más preferentemente de 300 a 3.000, aún más preferentemente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, sobre todo de 800 a 1500. Como resto hidrocarburo hidrófobo típico en particular en unión con los restos polares en particular restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobuteno con un peso molecular promediado en número M_n de preferentemente en cada caso de 300 a 5.000, de manera especialmente preferente de 300 a 3000, más preferentemente de 500 a 2.500, aún más preferentemente de 700 a 2.500 y en particular de 800 a 1.500.

30 Como ejemplos de los anteriores grupos de aditivos de detergencia se mencionan los siguientes:

los aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente polialquenmono- o polialquenpoliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivo (es decir con dobles enlaces sobre todo terminales) o convencional (es decir con dobles enlaces sobre todo en posición central) con M_n = 300 a 5000, de manera especialmente preferente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que pueden prepararse a partir del poliisobuteno, que puede contener hasta el 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas tal como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, se conocen, en particular, por el documento EP-A 244 616. Si, en el caso de la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces sobre todo en posición central (la mayoría de las veces en la posición β y γ), se propone la vía de preparación mediante cloración y posterior aminación o mediante oxidación del doble enlace con aire o con ozono hasta dar el compuesto de carbonilo o carboxilo y posterior aminación en condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación pueden usarse en este caso aminas, tal como por ejemplo amoníaco, monoaminas o las poliaminas anteriormente mencionadas. En el documento WO-A 94/24231 se describen en particular aditivos correspondientes a base de polipropeno.

45 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) particulares son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos con un grado de polimerización medio P = 5 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal como están descritos en particular en el documento WO-A 97/03946.

50 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) particulares son los compuestos obtenibles a partir de poliisobutene-póxidos mediante reacción con aminas y posterior deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 196 20 262.

Los aditivos que contienen grupos nitro (Db) dado el caso en combinación con grupos hidroxilo son preferentemente

productos de reacción de poliisobutenos con grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 o de 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal como están descritos en particular en el documento WO-A96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Por norma general, estos productos de reacción representan mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α,β -dinitropoliisobuteno) y e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno). Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Dc) son en particular productos de reacción de poliisobutenepóxidos obtenibles a partir de poliisobuteno que presenta preferentemente sobre todo dobles enlaces terminales con $M_n = 300$ a 5000 con amoniaco, mono- o poliaminas, tal como están descritos en particular en el documento EP-A 476 485.

Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} con anhídrido de ácido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se han hecho reaccionar completa o parcialmente hasta dar las sales de metal alcalino o alcalinotérreo y un resto remanente de los grupos carboxilo con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular por el documento EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear, tal como se describe en el documento WO-A 87/01126, ventajosamente en combinación con detergentes de carburante habituales tales como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

Los aditivos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un éster de alquilo de ácido sulfosuccínico, tal como está descrito en particular en el documento EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear ventajosamente en combinación con detergentes de carburante habituales tales como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

Los aditivos que contienen agrupaciones de polioxialquileno C_2-C_4 (Df) son preferentemente poliéteres o polieteraminas que pueden obtenerse mediante reacción de alcanoles C_2 a C_{60} , alcanodioles C_6 a C_{30} , mono- o di-alquilaminas C_2 a C_{30} , alquilciclohexanoles C_1 a C_{30} o alquilfenoles C_1 a C_{30} con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/o óxido propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoniaco, pueden obtenerse monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. En el caso de los poliéteres, tales productos cumplen también propiedades de aceite portador. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobuteno así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

Los aditivos que contienen grupos éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelítatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Tales productos cumplen también propiedades de aceite portador.

Agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con aditivos que contienen grupos hidroxi y/o amino y/o amido y/o en particular imido (Dh) son, preferentemente, los correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico sustituido con alquilo o alquenilo y en particular los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, que se pueden obtener mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n =$ preferentemente de 300 a 5000, de manera especialmente preferente de 300 a 3000, más preferentemente de 500 a 2500, aún más preferentemente de 700 a 2500 y en particular de 800 a 1500, con anhídrido de ácido maleico por vía térmica en una reacción En o a través del poliisobuteno clorado. En las agrupaciones con grupos hidroxi y/o amino y/o amido y/o imido se trata, por ejemplo, de grupos ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di- o poliaminas que, a partir de la función amida presentan todavía grupos amina libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas que aparte de la función imida presentan todavía grupos de amina libres o diimidas, que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. En caso de presencia de agrupaciones imido D(h), el aditivo de detergencia adicional en el sentido de la presente invención se emplea sin embargo solo hasta como máximo el 100 % de la cantidad en peso de compuestos con estructura de betaína. Tales aditivos de carburante en general son conocidos y están descritos, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferentemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alquenilo o derivados de los mismos con aminas y de manera especialmente preferente de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobuteno o derivados de los mismos con aminas. En este caso son de particular interés productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminas) tales como en particular etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina, que presentan una estructura de imida.

Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) generadas mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobuteno pueden proceder de

poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" están descritas en particular en el documento EP-A 831 141.

Al carburante se pueden añadir uno o varios de los aditivos de detergencia que se han mencionado en tal cantidad que el índice de dosificación de esos aditivos de detergencia asciende preferentemente a de 25 a 2500 ppm en peso, en particular de 75 a 1500 ppm en peso, sobre todo de 150 a 1000 ppm en peso.

5 B2) Aceites portadores

Los aceites portadores también usados pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Son aceites portadores minerales adecuados las fracciones que se producen durante el procesamiento de petróleo, tales como Brightstock o aceites básicos con viscosidades tales como por ejemplo de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxialcanoles. Es útil también una fracción conocida como "hydrocrack oil" que se producirá durante el refinado de aceite mineral (corte de destilado al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, obtenible a partir de aceite mineral natural hidrogenado catalíticamente de alta presión e isomerizado así como desparafinado). Son asimismo adecuadas mezclas de los aceites portadores minerales que se han mencionado anteriormente.

10 15 Son ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternalolefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico de alcano de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas adecuadas polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

20 25 30 Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferentemente compuestos que contienen agrupaciones polioxialquíleno C_2 a C_4 , que pueden obtenerse mediante reacción de alcanoles C_2 a C_{60} , alcanodioles C_6 a C_{30} , mono- o di-alquilaminas C_2 a C_{30} , alquil-ciclohexanoles C_1 a C_{30} o alquilfenoles C_1 a C_{30} con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/o óxido propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amónaco, pueden obtenerse monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y el documento US-A 4.877.416. Por ejemplo como polieteraminas se pueden usar poli-óxido de alquileno C_2 a C_6 -aminas o derivados funcionales de las mismas. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobuteno así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

35 40 45 50 55 Ejemplos de ésteres de ácido carboxílico de alcanoles de cadena larga son en particular ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del isoctanol, isononanol, isodecanol y del isotridecanol, por ejemplo ftalato de di-(n- o isotridecilo).

Están descritos otros sistemas de aceite portador adecuados por ejemplo en los documentos DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 452 328 y el documento EP-A 548 617.

Son ejemplos de aceites portadores sintéticos especialmente adecuados poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, preferentemente por ejemplo de 5 a 30, de manera especialmente preferente de 10 a 30 y en particular de 15 a 30 unidades de óxido de alquileno C_3 a C_6 , por ejemplo, unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de isobutileno o mezclas de las mismas, por molécula de alcohol. Son ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados alcanoles de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, refiriéndose el resto alquilo de cadena larga en particular a un resto alquilo C_6 a C_{18} de cadena lineal o ramificado. Como ejemplos particulares cabe mencionar tridecanol y nonilfenol. Son poliéteres iniciados con alcohol particularmente preferentes los productos de reacción (productos de poliesterificación) de alcoholes C_6 a C_{18} alifáticos monohidroxílicos con óxidos de alquileno C_3 a C_6 . Son ejemplos de alcoholes C_6 - C_{18} alifáticos monohidroxílicos hexanol, heptanol, octanol, 2-ethylhexanol, alcohol nonílico, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros constitucionales y posicionales. Los alcoholes se pueden emplear tanto en forma de los isómeros puros como en forma de mezclas técnicas. Un alcohol particularmente preferente es tridecanol. Son ejemplos de óxidos de alquileno C_3 a C_6 óxido de propileno, tales como óxido de 1,2-propileno, óxido de butileno, tal como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. En este caso son particularmente preferentes óxidos de alquileno C_3 a C_4 , es decir óxido de propileno tal como óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno tal como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. Especialmente se usa óxido de butileno.

Otros aceites portadores sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, tal como están descritos en el documento DE-A 10 102 913.

Son aceites portadores particulares aceites portadores sintéticos, prefiriéndose en particular los poliéteres iniciados

con alcohol que se han descrito previamente.

El aceite portador o la mezcla de distintos aceites portadores se añade al carburante en una cantidad de preferentemente 1 a 1000 ppm en peso, de manera especialmente preferente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

5 B3) Mejoradores del flujo en frío

En principio son mejoradores de flujo en frío adecuados todos los compuestos orgánicos que están en disposición de mejorar en frío el comportamiento de flujo de carburantes de destilado medio o carburantes diésel. De forma apropiada deben presentar una suficiente solubilidad en aceite. En particular se tienen en consideración para ello los mejoradores de flujo en frío usados habitualmente en destilados medios de origen fósil, o sea carburantes diésel minerales habituales, ("middle distillate flow improvers", "MDFI"). Sin embargo se pueden usar también compuestos orgánicos que durante el empleo en carburantes diésel habituales presentan en parte sobre todo las propiedades de un aditivo antisedimentación de cera ("WASA"). También pueden actuar en parte o sobre todo como nucleadores. Se pueden emplear no obstante también mezclas de compuestos orgánicos activos como IMFD y/o activos como WASA y/o activos como nucleadores.

10 15 Típicamente, el mejorador del flujo en frío se selecciona de:

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

Se pueden emplear tanto mezclas de distintos representantes de una de las respectivas clases (K1) a (K6) como mezclas de representantes de distintas clases (K1) a (K6).

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

20 25 En el caso de los copolímeros de la clase (K1), el al menos otro monómero etilénicamente insaturado está seleccionado preferentemente de ésteres de alquenilo de ácido carboxílico, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

Si se introducen por polimerización otras olefinas, estos son preferentemente monómeros de base de olefina C₂ a C₄₀ de mayor peso molecular a la mencionada anteriormente. Si se emplea por ejemplo como monómero de base de olefina, etileno o propeno, como otras olefinas son adecuadas en particular α -olefinas C₁₀ a C₄₀. Otras olefinas en la mayoría de los casos solo se introducen mediante polimerización cuando se emplean también monómeros con funciones éster de ácido carboxílico.

30 35 Son ésteres de ácido (met)acrílico adecuados por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico con alcanoiles C₁ a C₂₀, en particular alcanoiles C₁ a C₁₀, sobre todo con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-ethylhexanol, nonanol y decanol así como isómeros estructurales de los mismos.

40 45 Son ésteres de alquenilo de ácido carboxílico adecuados por ejemplo ésteres de alquenilo de C₂ a C₁₄, por ejemplo los ésteres de vinilo y propenilo, de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo resto hidrocarburo puede ser lineal o estar ramificado. Entre estos se prefieren los ésteres de vinilo. Entre los ácidos carboxílicos con resto hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α con respecto al grupo carboxilo, siendo el átomo de carbono α de manera especialmente preferente terciario, es decir, siendo el ácido carboxílico un denominado ácido neocarboxílico. Preferentemente, el resto hidrocarburo del ácido carboxílico sin embargo es lineal.

Son ejemplos de ésteres de alquenilo de ácido carboxílico adecuados acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, éster vinílico de ácido neopentanoico, éster vinílico de ácido hexanoico, éster de vinilo de ácido neononanoico, éster de vinilo de ácido neodecanoico y los correspondientes ésteres de propenilo, prefiriéndose los ésteres de vinilo. Un éster de alquenilo de ácido carboxílico particularmente preferente es acetato de vinilo; son copolímeros típicos resultantes a partir de esto del grupo (K1) los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA") empleados con la mayor frecuencia.

En el documento WO 99/29748 están descritos copolímeros de etileno-acetato de vinilo que se pueden emplear de

forma particularmente ventajosa y su preparación.

Como copolímeros de la clase (K1) son adecuados también aquellos que contienen introducidos mediante polimerización dos o varios ésteres de alquenilo de ácido carboxílico distintos entre sí, diferenciándose los mismos en la función alquenilo y/o en el grupo ácido carboxílico. Asimismo son adecuados copolímeros que contienen, aparte del/los ésteres de alquenilo de ácido carboxílico al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico introducidos mediante polimerización.

También los terpolímeros de una α -olefina C_2 a C_{40} , un éster de alquilo C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado con 3 a 15 átomos de carbono y un éster de alquenilo C_2 a C_{14} de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono son adecuados como copolímeros de la clase (K1). Tales terpolímeros están descritos en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero de este tipo típico está constituido por etileno, acrilato de 2-ethylhexilo y acetato de vinilo.

El al menos uno o los otros monómeros etilénicamente insaturados están introducidos de manera polimerizada en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad de preferentemente el 1 al 50 % en peso, en particular del 10 al 45 % en peso y sobre todo del 20 al 40 % en peso, con respecto al copolímero total. La parte principal en cuanto al peso de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (K1) procede por tanto por norma general de las olefinas de base C_2 a C_{40} .

Los copolímeros de la clase (K1) presentan preferentemente un peso molecular promedio número M_n de 1000 a 20.000, de manera especialmente preferente de 1000 a 10.000 y en particular de 1000 a 8000.

Los polímeros de peine típicos del componente (K2) se pueden obtener por ejemplo mediante la copolimerización de anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo con una α -olefina o un éster insaturado tal como acetato de vinilo, y posterior esterificación de la función anhídrido o ácido con un alcohol con al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros peine adecuados son copolímeros de α -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo, copolímeros esterificados de estireno y anhídrido de ácido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros de peine adecuados pueden ser también polifumaratos o polimaleinatos. Además los homo- y copolímeros de éteres de vinilo son polímeros de peine adecuados. Son polímeros de peine adecuados como componente de la clase (K2) por ejemplo también aquellos que se han descrito en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas mezclas de polímeros de peine.

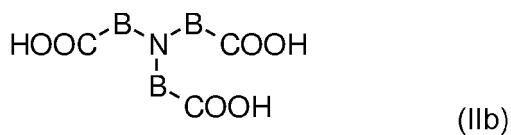
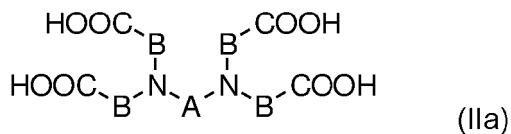
Los polioxialquilenos adecuados como componente de la clase (K3) son por ejemplo ésteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno, polioxialquilenesteréteres mixtos y mezclas de los mismos. Preferentemente, estos compuestos de polioxialquileno contienen al menos uno, preferentemente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileno con un peso molecular promedio en número de hasta 5000. Tales compuestos de polioxialquileno están descritos por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455. Los compuestos de polioxialquileno particulares se basan en polietilenglicos y polipropilenglicos con un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Además son adecuados mono- y diésteres de polioxialquileno de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono tales como ácido esteárico o ácido behénico.

Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componente en la clase (K4) pueden ser de naturaleza tanto iónica como no iónica y poseen preferentemente al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de fórmula general $>NR^7$, refiriéndose R^7 a un resto hidrocarburo C_8 a C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno pueden encontrarse también cuaternizados, es decir en forma catiónica. Son ejemplos de tales compuestos de nitrógeno las sales de amonio y/o amidas que se pueden obtener mediante la reacción de al menos una amina sustituida con al menos un resto hidrocarburo con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado de los mismos. Preferentemente las aminas contienen al menos un resto alquilo C_8 a C_{40} lineal. Las aminas primarias adecuadas para la preparación de los compuestos de nitrógeno polares mencionados son por ejemplo octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores, las aminas secundarias adecuadas para esto son por ejemplo dioctadecilamina y metilbehenilamina. Para ello son adecuadas también mezclas de aminas, en particular mezclas de aminas accesibles a gran escala tales como aminas de grasas o talaminas hidrogenadas, tal como se han descrito por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Los ácidos adecuados para la reacción son por ejemplo ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopantan-1,2-dicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con restos hidrocarburo de cadena larga.

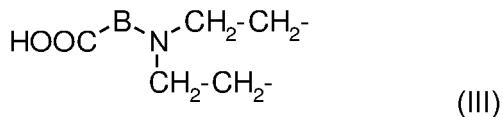
el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite de poli(ácidos carboxílicos C_2 a C_{20}) que presentan al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. Los poli(ácidos carboxílicos C_2 a C_{20}) que presentan al menos un grupo amino terciario en los que se basa este producto de reacción contienen preferentemente al menos 3 grupos carboxilo, en particular de 3 a 12, sobre todo de 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos presentan preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono,

en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están enlazadas de forma adecuada con los ácidos policarboxílicos, generalmente a través de uno o varios átomos de carbono y/o nitrógeno. Preferentemente están unidos a átomos de nitrógeno terciarios, que están unidos en el caso de varios átomos de nitrógeno a través de cadenas de hidrocarburo.

- 5 Preferentemente, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite a base de polí(ácidos carboxílicos C₂ a C₂₀) que presentan al menos un grupo amino terciario de fórmula general IIa o IIb



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



- 10 y la variable B designa un grupo alquíleno C₁ a C₁₉. Los compuestos de la fórmula general IIa y IIb presentan en particular las propiedades de un WASA.

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

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

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

- 25 Las aminas primarias y secundarias como componentes de reacción para los ácidos policarboxílicos para la formación del componente (K4) son habitualmente monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden estar seleccionadas a partir de múltiples aminas que portan restos hidrocarburo, dado el caso unidos entre sí.

- 30 estas aminas en las que se basan los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) son aminas secundarias y presentan la fórmula general HN(R⁸)₂, en la que las dos variables R⁸ significan independientemente entre sí en cada caso restos alquilo C₁₀ a C₃₀ de cadena lineal o ramificados, en particular restos alquilo C₁₄ a C₂₄. Estos restos alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena lineal o están ramificados solo en un grado reducido. Por regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan en relación con sus restos alquilo de cadena más larga de ácidos grasos de origen natural o de sus derivados. Preferentemente los dos restos R⁸ son iguales.

- 35 Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas por medio de estructuras amida o en forma de las sales de amonio a los ácidos policarboxílicos, también puede estar presente solo una parte como estructuras amida y otra parte como sales de amonio. Preferentemente están presentes solo pocos o ningún grupo ácido libre. Preferentemente, los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) están presentes por completo en forma de las estructuras de amida.

Son ejemplos típicos de tales componentes (K4) los productos de reacción del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminotetraacético o del ácido propilen-1,2-diaminotetraacético con en cada caso 0,5 a 1,5 moles por grupo carboxilo, en particular de 0,8 a 1,2 moles por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitinamina, diamina de grasa de coco, diestearilamina, dibehenilamina o en particular diamina de grasa de sebo. Un componente particularmente preferente (K4) es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de diamina de grasa de sebo hidrogenada.

Como otros ejemplos típicos del componente (K4) se mencionan las sales de N,N-dialquilamonio de benzoatos de 2-N,N'-dialquilamido, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 2 moles de diamina de grasa de sebo, pudiendo estar la última hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alquenilespirobislactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo, diamina de grasa de sebo y/o amina de grasa de sebo, pudiendo estar las dos últimas hidrogenadas o no hidrogenadas.

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

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

Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como mejoradores del flujo en frío del componente de la clase (K6) son tanto homopolímeros como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico distintos entre sí que se diferencian con respecto al alcohol introducido mediante condensación. Dado el caso, el copolímero contiene aún otro monómero olefínicamente insaturado distinto de esto, introducido de manera polimerizada. El peso molecular promedio en peso del polímero asciende a, preferentemente, de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferente es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes C₁₄ y C₁₅ saturados, estando neutralizados los grupos ácido con talamina hidrogenada. Están descritos ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados por ejemplo en el documento WO 00/44857.

Al carburante de destilado medio o carburante diésel se añade el mejorador del flujo en frío o la mezcla de distintos mejoradores de flujo en frío en una cantidad total de preferentemente 10 a 5000 ppm en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 2000 ppm en peso, más preferentemente de 50 a 1000 ppm en peso y en particular de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

B4) Mejoradores de la capacidad de lubricación

Los mejoradores de la capacidad de lubricación adecuados (Lubricity Improver o Friction Modifier) se basan habitualmente en ácidos grasos o en ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos ácido graso de taloil, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 98/004656, y monooleato de glicerol. También los productos de reacción descritos en el documento US 6 743 266 B2 de aceites naturales y sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas son adecuados como tales mejoradores de la capacidad de lubricación.

B5) Inhibidores de la corrosión

Son inhibidores de la corrosión adecuados por ejemplo ésteres de ácido succínico, sobre todo con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo, ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, etanolaminas sustituidas y productos que se comercializan con el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Afton Corporation).

B6) Desemulsionantes

Son desemulsionantes adecuados por ejemplo las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de sulfonatos de fenol y naftalenos sustituidos con alquilo y las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos grasos, además compuestos neutros tales como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, etoxilato de *terc*-butilfenol o etoxilato de *terc*-pentilfenol, ácidos grasos, alquilenoles, productos de condensación de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), por ejemplo, también en forma de copolímeros de bloque de OE/OP, polietileniminas o también polisiloxanos.

B7) Dehazer

Son Dehazer adecuados, por ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, tales como por ejemplo los productos disponibles con el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antiespumantes

Son antiespumantes adecuados, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéster, tales como por ejemplo los

productos disponibles con el nombre comercial TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhone Poulenc).

B9) Mejoradores del índice de cetano

Son mejoradores del índice de cetano adecuados por ejemplo nitratos alifáticos tales como nitrato de 2-ethylhexilo y nitrato de ciclohexilo así como peróxidos tales como peróxido de di-terc-butilo.

B10) Antioxidantes

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

B11) Desactivadores de metal

10 Son desactivadores de metal adecuados por ejemplo derivados de ácido salicílico tales como N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

B12) Disolventes

15 Son adecuados por ejemplo disolventes orgánicos no polares tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "white spirit" y productos que se comercializan con el nombre comercial SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo, alcoholes tales como 2-ethylhexanol, decanol e isotridecanol. Los disolventes de este tipo llegan generalmente junto con los aditivos y coaditivos que se han mencionado anteriormente, que deben disolver o diluir para un mejor manejo, al carburante diésel.

B13) Coadyuvantes contra depósitos en inyectores

20 Otra forma de realización preferente describe combinar los compuestos de acuerdo con la invención con otros coadyuvantes contra depósitos internos y externos en inyectores en motores diésel.

25 Preferentemente puede tratarse a este respecto de copolímeros de ácido carboxílico polimerizables con olefina, conteniendo el copolímero al menos un grupo lateral ácido carboxílico libre, o un compuesto de nitrógeno cuaternizado con epóxido en presencia de un copolímero de ácido carboxílico polimerizable con olefina, conteniendo el copolímero al menos un grupo lateral ácido carboxílico libre, siendo el ácido carboxílico polimerizable un ácido mono- o policarboxílico polimerizable.

Además puede tratarse de copolímeros, productos de reacción que contienen copolímeros, o una fracción parcial que contiene copolímero de los mismos, pudiendo obtenerse el copolímero mediante

- 30 (1) Copolimerización de a) al menos un anhídrido de ácido policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado con b) al menos una olefina polimerizable;
- (2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial o completa de los restos anhídrido del copolímero de la etapa (1) con agua, al menos un compuesto de hidroxilo, al menos una amina primaria o secundaria; o mezclas de los mismos, con formación de un derivado de copolímero que contiene grupos carboxilo; y dado el caso
- 35 (3) cuaternización de un compuesto de nitrógeno cuaternizable (en particular terciario) con un epóxido y el derivado de copolímero de la etapa (2).

Además puede tratarse de copolímeros, productos de reacción que contienen copolímero, o una fracción parcial que contiene copolímero de los mismos, pudiendo obtenerse el copolímero mediante

- (1) copolimerización de
 - 40 a) al menos un ácido mono- o policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado con
 - b) al menos una olefina polimerizable;
- (2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial de los restos carboxilo del copolímero con al menos un compuesto hidroxílico, al menos una amina primaria o secundaria; o mezclas de los mismos, con la formación de un derivado de copolímero con contenido reducido en grupos carboxilo libres; y dado el caso
- (3) cuaternización de un compuesto de nitrógeno cuaternizable con un epóxido y el derivado de copolímero de la etapa (2).

Además puede tratarse de copolímeros, productos de reacción que contienen copolímero, o una fracción parcial que contiene copolímero de los mismos, pudiendo obtenerse el copolímero mediante

- 50 (1) copolimerización de

- a) al menos un ácido mono- o policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado con
- b) al menos una olefina polimerizable y dado el caso

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

- 5 Los compuestos de copolímero de este tipo se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente europea EP número de solicitud 14152991.7 de la presente parte solicitante.

C) Carburantes

El aditivo de acuerdo con la invención es adecuado de manera excelente como sustancia de adición de carburante y se puede emplear en principio en cualquier tipo de carburante. Causa toda una serie de efectos ventajosos durante el funcionamiento de motores de combustión con carburantes. Preferentemente se usa el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención en carburantes de destilado medio, en particular carburantes diésel.

Son objeto de la presente invención por lo tanto también carburantes, en particular carburantes de destilado medio con un contenido eficaz del aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención como sustancia de adición para la obtención de efectos ventajosos en el funcionamiento de motores de combustión, por ejemplo de motores diésel, en particular de motores diésel de inyección directa, sobre todo de motores diésel con sistemas de inyección Common-Rail. Este contenido eficaz (tasa de dosificación) por regla general se encuentra en de 10 a 5000 ppm en peso, preferentemente en de 20 a 1500 ppm en peso, en particular en de 25 a 1000 ppm en peso, sobre todo en de 30 a 750 ppm en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de carburante.

En carburantes de destilado medio tales como carburantes diésel o aceites comburentes se trata, preferentemente, de refinados de petróleo que tienen habitualmente un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son generalmente destilados con un punto de 95 % de hasta 360 °C o también por encima. Pero estos pueden ser también los denominados "Ultra Low Sulfur Diesel" o "City Diesel", caracterizados por un punto de 95 % de por ejemplo como máximo 345 °C y un contenido en azufre de como máximo el 0,005 % en peso o por un punto de 95 % de por ejemplo 285 °C y un contenido en azufre de como máximo el 0,001 % en peso. Además de los carburantes de destilado medio minerales que pueden obtenerse mediante refinado o bien carburantes diésel son adecuados también aquellos que pueden obtenerse mediante gasificación del carbón o licuefacción de gas [carburantes "gas to liquid" (GTL)] o mediante licuefacción de biomasa [carburantes "biomass to liquid" (BTL)]. Son adecuadas también mezclas de los carburantes de destilado medio o carburantes diésel que se han mencionado anteriormente con carburantes regenerativos, tales como biodiésel o bioetanol. Son concebibles además aceites vegetales hidrogenados (HVO) o aceite de cocina usado (UKO).

Las calidades de los aceites combustibles y carburantes diésel están establecidas con mayor detalle por ejemplo en las normas DIN 51603 y EN 590 (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a edición, volumen A12, página 617 y siguientes).

El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención aparte de su uso en los carburantes de destilado medio que se han mencionado anteriormente de origen fósil, vegetal o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, puede emplearse también en mezclas de tales destilados medios con bioaceites combustibles (biodiésel). Las mezclas de este tipo están abarcadas en el sentido de la presente invención también en la expresión "carburante de destilado medio". Están disponibles en el mercado y contienen generalmente los bioaceites carburantes en cantidades inferiores, típicamente en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite de biocombustible.

Los bioaceites combustibles se basan por regla general en ésteres de ácidos grasos, preferentemente en esencia en ésteres de alquilo de ácidos grasos que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres de alquilo se entiende habitualmente ésteres de alquilo inferior, en particular ésteres de alquilo C₁ a C₄, que se pueden obtener mediante transesterificación de los glicéridos que aparecen en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, por medio de alcoholos inferiores, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Son ésteres de alquilo inferior típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que se emplean como bioaceite combustible o componentes para ello, son por ejemplo éster de metilo de girasol, éster de metilo de aceite de palma ("PME"), éster de metilo de aceite de soja ("SME") y en particular éster de metilo de aceite de colza ("RME"). Son concebibles además aceites vegetales hidrogenados (HVO) o aceite de cocina usado (UKO).

50 De manera especialmente preferente, en el caso de los carburantes del destilado medio o carburantes diésel se trata de aquellos con un reducido contenido en azufre, es decir, con un contenido en azufre de menos del 0,05 % en peso, preferentemente de menos del 0,02 % en peso, en particular de menos del 0,005 % en peso y en especial de menos del 0,001 % en peso de azufre.

Como carburantes Otto se consideran todas las composiciones disponibles en el mercado de carburante Otto. En este caso se mencionará como representante típico el carburante básico disponible en el mercado Eurosiper de acuerdo con la norma EN 228. Además también composiciones de carburante Otto con la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698 son posibles campos de empleo para la presente invención.

El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es particularmente adecuado como sustancia de adición de carburante en composiciones de carburante, en particular en carburantes diésel, para superar los problemas que se han expuesto al principio en motores diésel de inyección directa, sobre todo en aquellos con sistemas de inyección Common Rail.

- 5 Las sustancias de adición preferentes en carburantes de este tipo son las clases de compuestos (A) y (C) especiales mencionadas a continuación:

Las sustancias de adición preferentes (A) son compuestos derivados de anhídrido succínico con restos de hidrocarburo de cadena larga con por regla general de 15 a 700, sobre todo de 30 a 200 átomos de carbono. Estos compuestos pueden presentar otros grupos funcionales que se seleccionan preferentemente entre grupos hidroxi, amino, amido y/o imido. Aditivos preferentes son los correspondientes derivados de anhídrido de ácido polialquenilsuccínico, que pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de polialquenos con anhídrido de ácido maleico en modo térmico o a través de los hidrocarburos clorados. El peso molecular promediado en número de los restos de hidrocarburo de cadena larga se encuentra preferentemente en un intervalo de aproximadamente 200 a 10.000, de manera especialmente preferente de 400 a 5000, en particular de 600 a 3000 y especialmente de 650 a 2000. Preferentemente se derivan estos restos de hidrocarburo de cadena larga de polisobutenos convencionales y en particular de los polisobutenos reactivos mencionados anteriormente. De especial interés como sustancias de adición (A) son los derivados de anhídridos de ácido polialquenilsuccínico con amoníaco, monoaminas, poliaminas, monoalcoholes y polioles. Las poliaminas preferentes para la derivatización comprenden etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, etc. Los alcoholes adecuados comprenden alcoholes monohidroxilados, tales como etanol, alcohol alílico, dodecanol y alcohol bencílico, alcoholes polihidroxilados, tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, manitol y sorbitol.

Derivados de anhídrido succínico (A) adecuados como sustancias de adición se han descrito por ejemplo en los documentos US 3 522 179, US 4 234 435, US 4 849 572, US 4 904 401, US 5 569 644 y US 6 165 235, a lo que se hace referencia en su totalidad en el presente documento.

Las sustancias de adición preferentes (C) son aductos de Mannich. Los aductos de este tipo se obtienen principalmente mediante reacción de Mannich de compuestos de hidroxilo aromáticos, en particular fenol y derivados de fenol, con aldehídos y mono- o poliaminas. Preferentemente se trata de los productos de reacción de fenoles sustituidos con polisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas tal como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dimetilaminopropilamina, etc. Los aductos de Mannich adecuados y procedimientos para su preparación se han descrito por ejemplo en los documentos US 5 876 468, EP-A 831 141, EP-A 1 233 990 y EP-A 1 226 188, a lo que se hace referencia en su totalidad en el presente documento.

Las sustancias de adición (A) y (C) así como dado el caso otras sustancias de adición mencionadas anteriormente pueden usarse habitualmente en cada caso en cantidades de en cada caso del 0,0001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,6 % en peso y en particular del 0,0015 al 0,4 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de carburante.

La invención se describe ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos de realización. En particular, los procedimientos de ensayo mencionados a continuación son parte de la divulgación general de la solicitud y no están limitados a los ejemplos de realización concretos.

40 **Parte experimental:**

A. Procedimientos de ensayo generales

Ensayo de motores

1. Ensayo XUD9 - Determinación de la restricción de flujo

La realización se realiza según las determinaciones estándar de acuerdo con CEC F-23-1-01.

45 **2. Ensayo de DW10 - Determinación de la pérdida de potencia por depósitos de inyector en motor diésel Common Rail**

2.1. Ensayo DW10- KC - Keep Clean

El ensayo Keep Clean se apoya en el ensayo CEC, procedimiento F-098-08 punto 5. A este respecto se emplean la misma estructura de ensayo y tipo de motor (PEUGEOT DW10) que en el procedimiento CEC.

50 **Variación y particularidades:**

En los ensayos se usaron inyectores limpiados. La duración de limpieza en el baño de ultrasonidos en agua a 60 °C + 10 % de Superdecontamine (Intersciences, Bruselas) ascendió a 4 h.

Tiempos de ejecución de ensayo:

El espacio de tiempo de ensayo ascendía, si no se indica lo contrario, a 12 h sin fases de desconexión. El ciclo de ensayo de una hora representado en la figura 1 del CEC F-098-08 se realizó a este respecto 12 veces.

Determinación de potencia (si no se indica lo contrario):

La potencia inicial $P_{0,KC}$ [kW] se calcula a partir del momento de giro medido con 4000/min de carga máxima directamente tras el inicio del ensayo y calentamiento del motor. El modo de procedimiento se ha descrito en el punto 5 del procedimiento de ensayo (CEC F-98-08). A este respecto se usa la misma estructura de ensayo y el tipo de motor PEUGEOT DW10.

La potencia final ($Pend,KC$) se determina en el ciclo 12 en la etapa 12, (véase la tabla, figura 2). También en este caso, el punto de funcionamiento es 4000/min de carga máxima. $Pend,KC$ [kW] se calcula a partir del momento de giro medido.

La pérdida de potencia en el ensayo KC se calcula tal como sigue:

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

2.2. DW10-ensuciamiento - limpieza-(DU-CU)

El ensayo DU-CU se apoya en el ensayo CEC, procedimiento F-098-08 punto 5. El modo de procedimiento se ha descrito en el punto 5 del procedimiento de ensayo (CEC F-98-08). A este respecto se usa la misma estructura de ensayo y el tipo de motor PEUGEOT DW10.

El ensayo DU - CU consiste en dos ensayos individuales, que se realizan uno tras otro. El primer ensayo sirve para la formación de depósitos (DU), el segundo para eliminar los depósitos (CU). Tras el DU se determina la pérdida de potencia (Powerloss). Tras el final del curso de DU no se acciona el motor durante al menos 8 horas y se enfriá hasta temperatura ambiente. Después se comienza el CU con el carburante de CU, sin desmontar y limpiar los inyectores. Los depósitos y la pérdida de potencia disminuyen en el caso ideal en el desarrollo del ensayo de CU.

Variación y particularidades:

Se montaron inyectores limpiados antes de cada ensayo de DU en el motor. La duración de limpieza en el baño de ultrasonidos en agua a 60 °C + 10 % de Superdecontamine (Intersciences, Bruselas) ascendió a 4 h.

Tiempos de ejecución de ensayo (si no se indica lo contrario):

El espacio de tiempo de ensayo ascendía a 4,28 horas para el DU y a 8 h o a 12 h para el CU. El motor se accionó en el ensayo de DU y CU sin fases de desconexión.

El ciclo de ensayo de una hora representado en la figura 1 del CEC F-098-08 se realizó a este respecto en cada caso 12 veces.

En algunos ensayos de DU se usó un procedimiento acelerado. Para ello no se usó ningún ciclo de ensayo del CEC F-098-08, sino que se accionó el motor con 4000/min de carga máxima con cantidad elevada de Zn (3 ppm en lugar de 1 ppm en el procedimiento CEC F-098-08).

Determinación de la potencia:

La potencia inicial $P_{0,du}$ [kW] se calcula a partir del momento de giro medido con 4000/min de carga máxima directamente tras el inicio del ensayo y calentamiento del motor. El modo de procedimiento se ha descrito igualmente en el punto 5 del procedimiento de ensayo.

La potencia final ($Pend,du$) se determina en el ciclo 12 en la etapa 12, (véase la tabla anteriormente). También en este caso, el punto de funcionamiento es 4000/min de carga máxima. $Pend,du$ [kW] se calcula a partir del momento de giro medido.

La pérdida de potencia en el DU se calcula tal como sigue:

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

Limpieza

La potencia inicial $P_{0,cu}$ [kW] se calcula a partir del momento de giro medido con 4000/min de carga máxima directamente tras el inicio del ensayo y calentamiento del motor en el CU. El modo de procedimiento se ha descrito igualmente en el punto 5 del procedimiento de ensayo.

La potencia final ($Pend,cu$) se determina en el ciclo 12 en la etapa 12, (véase la tabla, figura 2). También en este caso,

el punto de funcionamiento es 4000/min de carga máxima. Pend,cu [kW] se calcula a partir del momento de giro medido.

La pérdida de potencia en el ensayo de CU se calcula tal como sigue (número negativo en la pérdida de potencia en el ensayo de cu significa aumento de potencia)

$$5 \quad \text{Pérdida de potencia (DU, CU)[%]} = \left(\frac{P_{\text{end}, du} - P_{\text{end}, cu}}{P_{O, du}} \right) * 100$$

Como carburante se usó un carburante diésel habitual en el comercio de la empresa Haltermann (RF-06-03). A este se añadió para la activación artificial de la formación de depósitos en los inyectores 1 ppm en peso de cinc en forma de una solución de didodecanoato de cinc.

3. Ensayo de IDID - Determinación del efecto de aditivo contra depósitos de inyector internos

10 La formación de depósitos en el interior del inyector se caracterizó por medio de las desviaciones de las temperaturas de gas de escape de los cilindros en la salida de cilindro en el arranque en frío del motor DW10.

Para el fomento de la formación de depósitos se añadieron al carburante 1 mg/l de Na en forma de una sal de un ácido orgánico (naftenato de sodio), 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico y 10 mg/l de agua.

El ensayo se lleva a cabo como ensayo de ensuciamiento-limpieza (dirty-up-clean-up) (DU-CU).

15 DU-CU se apoya en el ensayo CEC, procedimiento F-098-08 punto 5.

El ensayo DU - CU consiste en dos ensayos individuales, que se realizan uno tras otro. El primer ensayo sirve para la formación de depósitos (DU), el segundo para eliminar los depósitos (CU).

Después de la marcha de DU, después de una fase de reposo de al menos ocho horas, se lleva a cabo un arranque en frío del motor con posterior marcha en vacío de 10 minutos.

20 Después se comienza el CU con el carburante de CU, sin desmontar y limpiar los inyectores. Despues de la marcha de CU durante 8 h, después de una fase de reposo de al menos ocho horas se lleva a cabo un arranque en frío del motor con posterior marcha en vacío de 10 minutos. La evaluación tiene lugar mediante la comparación de las evoluciones de temperatura para los cilindros individuales después del arranque en frío de la marcha de du y de CU.

25 El ensayo de IDID muestra la formación de depósitos internos en el inyector. Como parámetro sirve en este ensayo la temperatura de gas de escape de los cilindros individuales. En el caso de un sistema de inyector sin IDID, las temperaturas de gas de escape de los cilindros aumentan de manera uniforme. En el caso de presencia de IDID, las temperaturas de gas de escape de los cilindros individuales aumentan de manera no uniforme y se desvían entre sí.

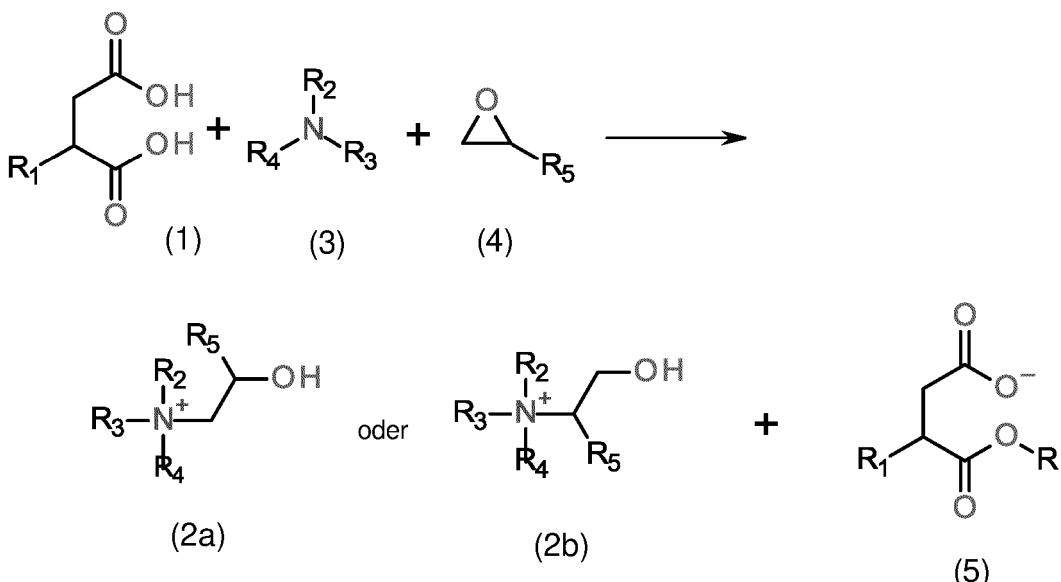
30 Los sensores de temperatura se encuentran detrás de la salida de la culata en el colector de gas de escape. Una desviación significativa de las temperaturas de cilindro individuales (por ejemplo > 20 °C) indican la existencia de depósitos de inyector internos (IDID).

Los ensayos (DU y CU) se llevan a cabo con en cada caso 8 h de tiempo de ejecución. El ciclo de ensayo de una hora de CEC F-098-08 (véase la Figura 3) se realiza a este respecto en cada caso 8 veces. En el caso de desviaciones de las temperaturas de cilindro individuales superiores a 45 °C con respecto al valor medio de los 4 cilindros se interrumpe el ensayo de manera prematura.

35 Variación y particularidades: Se montaron inyectores limpiados antes de cada comienzo de ensayo DU. La duración de limpieza en el baño de ultrasonidos con agua a 60 °C + 10 % de Superdecontamine ascendió a 4 h.

B. Ejemplos de preparación:

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



R_1 representa a este respecto hidrocarbilo de cadena larga; R_2 , R_3 y R_4 se corresponden con R_a , R_b y R_c son tal como se ha definido anteriormente; R_5 se corresponde con R_d tal como se ha definido anteriormente; y R representa H o es un resto generado mediante esterificación con el epóxido tal como por ejemplo $-CH_2CH(R_5)OH$

5 **a) Reactivos usados:**

Anhídrido poliisobutilensuccínico (PIBSA, Glissopal® SA, empresa BASF):

Preparado a partir de anhídrido maleico y poliisobuteno 1000 de manera conocida. En tanto que no se indique lo contrario, se usaron para los ejemplos de preparación de acuerdo con la invención calidades con un grado de bismaleinización del 10 al 20 % e índices de saponificación en el intervalo de 84-95 mg de KOH/g. Para la preparación de ácido poliisobutilensuccínico se mezcló anhídrido de poliisobutilensuccínico de manera correspondiente al índice de saponificación con la cantidad equimolar de agua y se hidrolizó a una temperatura de 80 °C. Por ejemplo, la reacción de anhídrido de poliisobutilensuccínico (índice de saponificación de 85,6 mg de KOH/g) tras 4 h de tiempo de reacción a 80 °C dio como resultado un producto de reacción que presentaba un índice de acidez de 83,9 mg de KOH/g. La formación del ácido poliisobutilensuccínico se confirmó por espectroscopía IR (1711 cm⁻¹).

15 De manera análoga se hidrolizaron anhídrido tetrapropenilsuccínico (CAS 26544-38-7) y un anhídrido i-hexadecenil/i-octadecenilsuccínico mixto (CAS 32072-96-1 y 28777-98-2) de la empresa Pentagon para dar los correspondientes derivados de ácido succínico.

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

20 N-Metil-N,N-diamina de grasa de sebo: Armeen® M2HT de Akzo Nobel, CAS 61788-63-4, con un índice de amina total de 108 mg de KOH/g.

Además se usó:

N,N-Dimetilhexadecilamina ($n-C_{16}H_{33}NMe_2$, CAS 112-69-6, empresa Aldrich). Tridecilamina (ramificada; mezcla de isómeros, CAS 86089-17-0) de la empresa BASF.

25 N,N-Dimetil-1,3-diaminopropano (DMAPA, CAS 109-55-7) de la empresa BASF.

2-Etilhexanol y 2-propilheptanol de la empresa BASF.

Disolvente Naphtha con bajo contenido en naftalenos (ND): Solvesso™ 150 ND de la empresa Exxon Mobil.

b) Instrucciones de síntesis generales

30 En un autoclave de 2 l se dispone una solución de la amina terciaria (1 eq. que se corresponde con el índice de amina total) y del derivado de ácido alquilensuccínico (1 eq. que se corresponde con el índice de acidez) en el disolvente indicado (2-ethylhexanol, si no se indica lo contrario). La cantidad de disolvente y el volumen de la mezcla de reacción se seleccionan de modo que el producto final presente un contenido activo del 50 % y el reactor presente un grado de llenado de aprox. el 70 %. A continuación se lava tres veces con N_2 , se ajusta una presión previa de aproximadamente 2 bar de N_2 y se aumenta la temperatura hasta 50 °C. El óxido de alquieno indicado, si no se indica lo contrario óxido

de propileno (2 eq.) se dosifica en el intervalo de 1 h. A continuación se agita posteriormente durante 15 h a 50 °C, se enfriá hasta 25 °C, se lava con N₂ y se vacía el reactor. El producto se transfiere a un reactor de doble camisa de 2 l y se elimina el óxido de alquíleno en exceso mediante introducción de una corriente de N₂ (10 l/h) a vacío (70 mbar) a 50 °C durante 6 h. RMN de ¹H (CDCl₃) confirma la cuaternización (δ = 3,3 ppm, singlete, R₂N(CH₃)₂ o bien R₃NCH₃).

5 c) Ensayos realizados

Con el cumplimiento de las instrucciones de síntesis anteriores se realizaron las siguientes cuaternizaciones con óxido de propileno.

Ejemplo de preparación	Amina terciaria	Ácido succínico sustituido con hidrocarbilo
1	Cocoildimetilamina	Ácido poliisobutilensuccínico
2	Cocoildimetilamina	Ácido tetrapropenilsuccínico
3	Cocoildimetilamina	Ácido i-hexadecenil/i-octadecenilsuccínico
4	N-Metil-N,N-diamina de grasa de sebo	Ácido tetrapropenilsuccínico
6	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
7	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
8	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
9	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
10	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
11	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
12	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
13	Cocoildimetilamina	Ácido poliisobutilensuccínico
16	N,N-Dimetiletanolamina*15 PO	Ácido tetrapropenilsuccínico
17	PIBSA-DMAPA succinimida	Ácido tetrapropenilsuccínico

Observaciones con respecto al ejemplo de preparación:

- N.^º 2-Propilheptanol se usó en lugar de 2-etilhexanol como disolvente.
- 7:
- N.^º 2-Etilhexanol/disolvente Naphtha ND 1:1 (p/p) se usó en lugar de 2-etilhexanol como disolvente.
- 8:
- N.^º Óxido de etileno (1,5 eq.) se usó en lugar de óxido de propileno. 2-Propilheptanol se usó en lugar de 2-ethylhexanol como disolvente.
- 9:
- N.^º El PIBSA usado (de anhídrido maleico y poliisobuteno 1000) tenía un grado de bismaleinización del 32 % y un índice de saponificación de 112,5 mg de KOH/g.
- N.^º Se usaron 1,5 eq. de óxido de propileno.
- 11:
- N.^º Se usaron 1,1 eq. de óxido de propileno.
- 12:
- N.^º 2-Propilheptanol se usó en lugar de 2-etilhexanol como disolvente. El PIBSA usado (de anhídrido maleico y poliisobuteno 550) tenía un índice de saponificación de 142,5 mg de KOH/g.
- N.^º Se usó 2-propilheptanol como disolvente, como amina se usó una polieteramina obtenida mediante propoxilación 15 veces
- 16: de N,N-dimetiletanolamina (preparación véase el ejemplo de síntesis 1 del documento WO 2013/064689 A1).
- N.^º Se usó 2-propilheptanol como disolvente, como amina se usó el producto de condensación de
- 17: ácido poliisobutilensuccínico (PIBSA) y DMAPA, véase el ejemplo de preparación 1 del documento WO 2013/000997 A1.

10 Ejemplo de preparación 5: Cuaternización de trimetilamina con óxido de dodeceno en presencia de ácidos tetrapropenilsuccínicos

Reactivos: óxido de dodeceno (CAS 2855-19-8) de Aldrich, trimetilamina (libre de agua, CAS 75-50-3) de BASF

En un autoclave de 2 l inertizado con N₂ se dispone una solución de trimetilamina (47,2 g, 0,8 mol) y óxido de dodeceno (147,2 g, 0,8 mol) en 2-etilhexanol (194,4 g). A continuación se eleva la temperatura hasta 40 °C. Una solución de ácido tetrapropenilsuccínico (252,8 g, 0,8 mol) en 2-etilhexanol (252,8 g) se dosifica en el intervalo de 1,5 h. A continuación se agita posteriormente durante 15 h a 40 °C. Las partes constituyentes volátiles se separan mediante introducción de un flujo de N₂ a 40 °C, a continuación se vacía el reactor. RMN de ¹H (CDCl₃) confirma la cuaternización (δ = 3,3 ppm, singlete, RN(CH₃)₃).

Ejemplo de preparación 14: Síntesis de iC₁₃NMe₂

Se dispone tridecilamina (140,2 g) a temperatura ambiente y con agitación en el intervalo de 15 min se mezcla con ácido fórmico (166,7 g). La mezcla de reacción se calienta hasta 45 °C y la solución acuosa de formaldehído (37 %; 132,7 g) se añade gota a gota con desarrollo de CO₂ en el intervalo de 25 min.

5 A continuación se agita posteriormente durante 23 h a 80 °C. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se añade ácido clorhídrico (32 %; 121,5 g) con agitación. Se agita posteriormente durante 3 h a temperatura ambiente y se separa el agua en el rotavapor a vacío. La mezcla de productos se mezcla con 500 ml de agua y con solución al 50 % de hidróxido de sodio se libera la amina. Se extrajo dos veces con metil-terc-butiléter, las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y el disolvente se separó en un rotavapor. El producto (143,5 g) mostraba un índice de amina total de 228 mg de KOH/g con el 94 % de amina terciaria.

Ejemplo de preparación 15: Cuaternización de iC₁₃NMe₂ con óxido de propileno/ácido tetrapropenilsuccínico

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

Ejemplo comparativo 1: Ejemplo inventivo 3 del documento GB 2496514

15 Se obtiene acetato de dimetiloctadecil-(2-hidroxihexil)amonio mediante cuaternización de n-C₁₈H₃₇NMe₂ con óxido de hexeno/ácido acético. A diferencia de todos los ejemplos de acuerdo con la invención se enturbia este producto como solución al 50 % en 2-etilhexanol con almacenamiento a temperatura ambiente durante un espacio de tiempo de 1 semana.

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

20 De manera análoga a las instrucciones de síntesis generales se dispone en un autoclave de 2 l una solución de cocoildimetilamina (1 eq.) y ácido oleico (1 eq.) en 2-etilhexanol. La cantidad de 2-etilhexanol y el volumen de la mezcla de reacción se seleccionan de modo que el producto final presente un contenido activo del 50 % y el reactor presente un grado de llenado de aprox. el 70 %. A continuación se lava tres veces con N₂, se ajusta una presión previa de aproximadamente 2 bar de N₂ y se aumenta la temperatura hasta 50 °C. Se dosifica óxido de propileno (2 eq.) en el plazo de 1 h. A continuación se agita posteriormente durante 15 h a 50 °C, se enfriá hasta 25 °C, se lava con N₂ y se vacía el reactor. El producto se transfiere a un reactor de doble camisa de 2 l y se elimina el óxido de propileno en exceso mediante introducción de una corriente de N₂ (10 l/h) a vacío (70 mbar) a 50 °C durante 6 h.

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

30 De manera análoga a las instrucciones de síntesis generales se dispone en un autoclave de 2 l una solución de cocoildimetilamina (2 eq.) y ácido oleico (1 eq.) en 2-etilhexanol. La cantidad de 2-etilhexanol y el volumen de la mezcla de reacción se seleccionan de modo que el producto final presente un contenido activo del 50 % y el reactor presente un grado de llenado de aprox. el 70 %. A continuación se lava tres veces con N₂, se ajusta una presión previa de aproximadamente 2 bar de N₂ y se aumenta la temperatura hasta 50 °C. Se dosifica óxido de propileno (2 eq.) en el plazo de 1 h. A continuación se agita posteriormente durante 15 h a 50 °C, se enfriá hasta 25 °C, se lava con N₂ y se vacía el reactor. El producto se transfiere a un reactor de doble camisa de 2 l y se elimina el óxido de propileno en exceso mediante introducción de una corriente de N₂ (10 l/h) a vacío (70 mbar) a 50 °C durante 6 h.

Ejemplo de análisis 1**a) Determinación del grado de cuaternización:**

40 Los grados de cuaternización se determinan por espectroscopía de RMN de ¹H. Para ello se separa el disolvente correspondiente con una destilación con tubo de bolas (60 °C, p = 10⁻³ mbar, 3 h). Para la determinación del grado de cuaternización se integra la parte de alquilo contra las señales del producto cuaternizado RCH₂NMe₂CH₂CH(OH)R'. Los cocientes de las integrales de las señales del producto cuaternizado y de los valores teóricos correspondientes multiplicados por el 100 % dan como resultado el grado de cuaternización. Los valores de las distintas señales se promedian a este respecto. Se tienen en cuenta los restos de disolventes (doblete a δ = 3,55 ppm para HOCH₂CHR').

N.º	Síntesis según	Grado de cuaternización [%]
1	Ejemplo comparativo 1	71
2	Ejemplo comparativo 2	59
3	Ejemplo de preparación 1	99
4	Ejemplo de preparación 3	92
5	Ejemplo de preparación 7	99

(continuación)

N.º	Síntesis según	Grado de cuaternización [%]
6	Ejemplo de preparación 8	90
7	Ejemplo de preparación 11	85
8	Ejemplo comparativo 3	79

- El espectro de RMN de ^1H de ejemplo comparativo 2 muestra además una señal en $\delta = 3,98$ ppm (dd, $J = 1,0, 6,0$ Hz), que puede concluir acerca de la formación de éster. La integración de las señales muestra la formación del 29 % del producto de esterificación de ácido oleico y óxido de propileno. Una señal en $\delta = 2,21$ ppm (s) puede concluir acerca de cocoildimetilamina que no ha reaccionado.

El procedimiento de acuerdo con la invención de la cuaternización de aminas grasas terciarias con óxidos de alquíleno en presencia de ácidos alquilidensuccínicos proporciona de manera sorprendente grados de cuaternización claramente más altos que los ejemplos de comparación, en los que se usan ácidos monocarboxílicos tal como ácido acético o ácido oleico.

10 b) Termogravimetría

Para el análisis termogravimétrico se separó el correspondiente disolvente con una destilación con tubo de bolas (60-70 °C, $p = 10^{-3}$ mbar, 3 h). La termogravimetría se midió desde 30 °C hasta 900 °C con un aumento de temperatura de 20 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de 60 ml/min. Se determinaron las siguientes modificaciones de masa (TG) a 350 °C:

N.º	Síntesis según	Modificación de masa (TG) a 350 °C
1	Ejemplo de preparación 1	17 %
2	Ejemplo de preparación 7	34 %

15 C. Ejemplos de aplicación:

En los siguientes ejemplos de aplicación se usan los aditivos o bien como sustancia pura (así tal como se sintetiza en los ejemplos de preparación anteriores) o en forma de un paquete de aditivos.

Ejemplo de aplicación 1: Determinación de la acción de aditivo sobre la formación de depósitos en boquillas de inyección de motor diésel

20 Ensayo DW10 según CEC F-098-08

Carburante: gasóleo de verano, sin aditivos de potencia de acuerdo con EN 590 B7

Parte 1: Ensuciamiento (DU)

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

Duración: 12 horas sin interrupción

25 Potencia ($t=0$ h) = 98,2 kW (en el inicio del ensayo)

Potencia ($t=12$ h) = 89,9 kW (en el final de DU)

Pérdida de potencia ($t = 12$ h) = 8,5 %

Parte 2: Ensuciamiento (CU)

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

Duración: 6 horas sin interrupción

30 Aditivo: 50 ppm de parte constituyente activa de aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 2

Potencia ($t=0$ h) = 89,2 kW (en el inicio del ensayo)

Potencia ($t=6$ h) = 97,5 kW (en el final de CU)

Con respecto al valor de partida de la potencia (98,2 kW) se observa tras 6 horas un aumento de la potencia desde el 90,8 % hasta el 99,3 %.

Todas las indicaciones se refieren a ppm en peso (mg/kg), siempre que no se indique lo contrario.

Ejemplo de aplicación 2: Ensayo de motor DW10 Zn (limpieza)

El ensayo se llevó a cabo con un motor Peugeot DW10, que se usa según el procedimiento estándar CEC F-98-08,

usándose en modificación sin embargo condiciones más severas en la parte de ensuciamiento así como una marcha con carga máxima en lugar del procedimiento CEC F-98-08. El ensayo estaba constituido por dos partes:

I. Ensuciamiento:

Las condiciones más severas permiten la formación claramente más rápida de depósitos de inyector y por lo tanto una determinación de pérdida de potencia más rápida que en las condiciones de CEC F-98-08 convencionales: El motor se accionó durante 4,28 h con carga máxima (4000 rpm) con carburante base según EN590 B7, sin aditivo de potencia, que contiene 3 mg/kg de Zn. Los resultados están resumidos en la siguiente Tabla.

La pérdida de potencia en el DU se calcula tal como sigue:

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

II. Limpieza:

Para el ensayo de limpieza, acortado a 8 h según el procedimiento CEC F-98-08 con 1 ppm de Zn en forma de una solución de didodecanoato de zinc y carburante base según EN590 B7 carburante, sin aditivos de potencia, que contiene aditivos de acuerdo con la invención se consiguieron los resultados resumidos en la siguiente tabla.

La pérdida de potencia en el ensayo de CU se calcula tal como sigue (número negativo en la pérdida de potencia en el ensayo de CU significa aumento de potencia)

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

Ensayo	Adición	Potencia antes del ensayo, kW	Potencia después del ensayo, kW	Pérdida de potencia %
Ensuciamiento (procedimiento acelerado), carga máxima	3 ppm de Zn	98,3	92,9	5,5
Limpieza, 8 horas, procedimiento acortado según CEC F-98-08	1 ppm de Zn y 33 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1	93,0	96,4	-3,6
Ensuciamiento (procedimiento acelerado), carga máxima	3 ppm de Zn	94,8	90,5	4,5
Limpieza, 8 horas, procedimiento acortado según CEC F-98-08	1 ppm de Zn y 48 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 7	90,0	93,3	-3,0
Ensuciamiento (procedimiento acelerado), carga máxima	3 ppm de Zn	94,7	90,8	4,1
Limpieza, 8 horas, procedimiento acortado según CEC F-98-08	1 ppm de Zn y 60 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 7	90,4	94,5	-3,9
Ensuciamiento (procedimiento acelerado), carga máxima	3 ppm de Zn	93,8	90,2	3,8
Limpieza, 8 horas, procedimiento acortado según CEC F-98-08	1 ppm de Zn y 60 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 13	91,8	94,6	-4,7

Los compuestos que se describen de acuerdo con la invención son activos frente a la formación de depósito en motores de inyección directa, tal como Peugeot DW10, en el ensayo según CEC F-98-08, y son capaces de eliminar los depósitos antes formados.

20 **Ejemplo de aplicación 3: Ensayo de motor XUD9 (keep clean)**

El ensayo se realizó de acuerdo con el procedimiento estándar CEC F-023-01 con un motor Peugeot XUD9 con carburante base diésel según EN590 B7, sin aditivos de potencia.

Adición	Reducción de flujo con 0,1 mm de carrera de aguja, %
Ninguna adición	76,8
20 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1	67,3
100 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1	19,5
24 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 3	46,7
36 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 3	24,0
36 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 7	46,8
24 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 6	52,0

Los compuestos que se describen de acuerdo con la invención son activos frente a la formación de depósito en motores de inyección indirecta, tal como Peugeot XUD9, en el ensayo según CEC F-023-01, y son capaces de eliminar los depósitos antes formados.

Ejemplo de aplicación 4: Ensayo CFPP EN 116

- 5 El ensayo se realizó de acuerdo con la norma DIN EN 116 procedimiento estándar para la determinación del comportamiento de flujo en frío (cold flow filter plugging point, CFPP) con carburante base gasóleo de invierno según EN590 B7, sin aditivos de potencia.

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

Los compuestos descritos en esta invención no originan ningún empeoramiento de las propiedades de flujo en frío y ningún empeoramiento del valor de CFPP medido según la norma EN116.

10 **Ejemplo de aplicación 5: Compatibilidad de aceite de motor**

- El ensayo se realizó según la norma DGMK 531 1-A con carburante base según EN590 B7 sin aditivos de potencia y aceite de motor Wintershall Multi-Rekord Top 15W-40. El producto que va a someterse a ensayo se mezcló con aceite de motor y se calentó durante 3 días hasta 90 °C. A continuación se enfrió y se diluyó con carburante diésel hasta un volumen de 500 ml. A continuación se filtró la mezcla mediante un filtro descrito en el procedimiento. Un tiempo de filtración por encima de 120 segundos se evaluó como suspenso.

Adición en el ensayo	Tiempo de filtración, s	Aprobado/suspenso
50 % de solución de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1 en etilhexanol	105	Aprobado
50 % de solución de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 3 en propilheptanol	120	Aprobado
50 % de solución de muestra de acuerdo con el ejemplo comparativo 1	> 300	No aprobado, filtro obstruido

Los compuestos descritos de acuerdo con la invención no originan ningún empeoramiento de la compatibilidad de

aceite de motor medida según la norma DGMK 531 1-A y no conducen a un empeoramiento de las propiedades del aceite de motor.

Ejemplo de aplicación 6: Ensayo de protección frente a la corrosión según ASTM D665B (modificada)

El ensayo se realizó de acuerdo con la norma ASTM D665 B (modificada) con agua (agua marina artificial) en mezcla con carburante base diésel según EN590 B7, sin aditivos de potencia.

Las modificaciones consistían en que la temperatura ascendía a 60 °C y la duración del ensayo ascendía a 4 horas.

La evaluación del ensayo se realizó según la valoración NACE. Tanto carburantes con como también sin adiciones se sometieron a estudio. Los resultados se han expuesto en la siguiente tabla.

A	100 % inoxidable
B++	0,1 % o menos de la superficie total oxidada
B+	0,1 % - 5 % de la superficie total oxidada
B	5 % - 25 % de la superficie total oxidada
C	25 % - 50 % de la superficie total oxidada
D	50 % - 75 % de la superficie total oxidada
E	75 % - 100 % de la superficie total oxidada

Adición	Valoración en el ensayo ASTM D665B (con agua marina artificial)
Ninguna adición	E
70 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 3	A
70 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1	A
70 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 6	A
70 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 7	A

10 Los compuestos descritos de acuerdo con la invención muestran una acción de protección frente a la corrosión muy fuerte, tal como se muestra mediante la norma ASTM D 665 B (usando agua marina artificial).

Ejemplo de aplicación 7: Ensayo de motor DW10 Zn (keep clean)

El ensayo se llevó a cabo con un motor Peugeot DW10, de acuerdo con el procedimiento CEC F-98-08 de 44 horas estandarizado. En los ensayos se usó un carburante base según EN590 B7, sin aditivos de potencia. Tanto carburantes con como también sin adiciones se sometieron a estudio. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla.

Adiciones	Pérdida de potencia según el ensayo, %
1 ppm de Zn	4,3
1 ppm de Zn y 36 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 7	0

Los compuestos descritos en esta invención actúan de manera eficaz contra la formación de depósitos en motores de inyección directa tal como el Peugeot DW10 tal como se usa en el procedimiento de ensayo de acuerdo con CEC F-98-08 y pueden separar los depósitos formados previamente.

Ejemplo de aplicación 8: Ensayo de capacidad de lubricación HFRR DIN ISO 12156-1

El ensayo se realizó de acuerdo con la norma DIN ISO 12156-1 ensayo para la determinación de la capacidad de lubricación de carburantes diésel. El carburante se sometió a ensayo con y sin adiciones. En la medición se determinó la abrasión. Cuanto más alta sea la abrasión, peores son las propiedades de la capacidad de lubricación del carburante. Se usó carburante Coryton B0 con capacidad de lubricación bajo en este ensayo.

Adición	Abrasión HFRR de acuerdo con el ensayo DIN ISO 12156-1, μm
Ninguna adición	518
70 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1	365

Los compuestos descritos de acuerdo con la invención pueden mejorar la capacidad de lubricación de carburantes diésel y pueden prevenir un malfuncionamiento de bombas de carburante tal como se mide en el ensayo DIN ISO 12156-1.

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

- 5 Para examinar la influencia de los aditivos sobre el rendimiento de motores diésel de inyección directa se usó como procedimiento de ensayo adicional el ensayo de motor de IDID, en el que se determinaron las temperaturas de gas de escape de los cilindros en la salida de cilindro durante el arranque en frío del motor DW10. Se usó un motor diésel de inyección directa con sistema Common-Rail del fabricante Peugeot de acuerdo con los procedimientos de ensayo CEC F-098-08. Como carburante se empleó un carburante diésel B7 comercialmente disponible de acuerdo con la norma 10 EN 590. A este se añadieron para la estimulación artificial de la formación de depósitos en cada caso 1 mg/l de Na en forma de naftenato de sodio así como 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico.

Al igual que el procedimiento CEC F-98 -08, la potencia del motor se mide durante el ensayo.

El ensayo estaba constituido por dos partes:

I. Ensuciamiento:

- 15 El ensayo se realizó sin adición de compuestos de acuerdo con esta invención. El ensayo se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se llevó a cabo sin adición de Zn, sin embargo con adición de naftenato de sodio y ácido dodecilsuccínico (DDS). Cuando se observaron desviaciones significativas de temperaturas de gas de escape, se detuvo el ensayo antes de alcanzar la marca de 8 horas para evitar daños en el motor. Después de la marcha de ensuciamiento, se dejó enfriar el motor y después se arrancó de nuevo y se hizo funcionar en la marcha en vacío 20 durante 5 minutos. Durante estos 5 minutos se calentó el motor. Se registró la temperatura de gas de escape de cada cilindro. Cuanto menor es la diferencia entre las temperaturas de gas de escape determinadas menor es la cantidad de IDID formados.

Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") en las salidas de cilindro después de 0 minutos ("9 0") y después de 5 minutos ("9 5"). Los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con valores promedio (" Δ ") y las mayores desviaciones de Δ por abajo ("-") y por arriba ("+") para los dos desarrollos de ensayo, están resumidos en la siguiente visión de conjunto.

II. Limpieza:

- El ensayo se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se llevó a cabo sin adición de Zn. Se añadieron sin embargo en cada caso 1 mg/l de Na en forma de naftenato de sodio así como 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico así 30 como un compuesto de acuerdo con la invención, y se determinó la potencia del motor.

Después de la limpieza se enfrió el motor y se arrancó de nuevo. Se registró la temperatura de gas de escape de cada cilindro. Cuanto menor es la diferencia entre las temperaturas de gas de escape determinadas menor es la cantidad de IDID formados.

- 35 Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") en las salidas de cilindro después de 0 minutos ("9 0") y después de 5 minutos ("9 5"). Los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con valores promedio (" Δ ") y las mayores desviaciones de Δ por abajo y por arriba ("+"), están resumidos en la siguiente visión de conjunto.

Ensuciamiento - limpieza - Secuencia 1:

Ensuciamiento

- 40 Se observaron desviaciones significativas en las temperaturas de gas de escape durante los ensayos, de modo que este se detuvo después de 3 horas para evitar daños en el motor.

Después del ensuciamiento:

9 0	Z1: 40 °C	Z2: 35 °C	Z3: 32 °C	Z4: 48 °C
9 5	Z1: 117 °C	Z2: 45 °C	Z3: 47 °C	Z4: 109 °C
	(+37,5 °C / -32,5 °C)			

Desviaciones esenciales del valor medio y diferencias significativas entre los cilindros individuales prueban la presencia de IDID.

Limpieza

Después de la limpieza con 150 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1 en presencia de 1 mg/l de Na + 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico:

$$\begin{array}{lllll} \vartheta 0 & Z1: 42^{\circ}\text{C} & Z2: 42^{\circ}\text{C} & Z3: 29^{\circ}\text{C} & Z4: 34^{\circ}\text{C} \\ \vartheta 5 & Z1: 85^{\circ}\text{C} & Z2: 86^{\circ}\text{C} & Z3: 57^{\circ}\text{C} & Z4: 53^{\circ}\text{C} \end{array} \Delta: 70,3^{\circ}\text{C} \quad (-17,3^{\circ}\text{C} / + 15,7^{\circ}\text{C})$$

La desviación del valor medio de la temperatura de los gases de escape es baja, lo que apunta a la eliminación de IDID.

Los compuestos que se describen de acuerdo con la invención son muy eficaces contra la formación de IDID en motores de inyección directa, tal como puede observarse en el ejemplo del Peugeot DW10, que se usa en el ensayo de manera similar al procedimiento CEC F-98-08, sin embargo en presencia de 1 mg/l de Na en forma de naftenato de sodio así como 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico.

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

Para examinar la eficacia de los compuestos de acuerdo con la invención contra la pérdida de potencia, provocada por metales, tales como Na, K, Ca y otros (y no por Zn tal como se ha descrito anteriormente), se usó un ensayo de motor IDID tal como se ha descrito anteriormente. Durante la marcha de ensuciamiento y limpieza se mide la potencia según CEC F-098-08, con un espacio de tiempo de limpieza acortado, tal como se ha descrito anteriormente.

La pérdida de potencia en el DU se calcula tal como sigue:

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

La pérdida de potencia en el ensayo de CU se calcula tal como sigue (número negativo en la pérdida de potencia en el ensayo de CU significa aumento de potencia)

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

Ensayo	Adición	Potencia antes del ensayo, kW	Potencia después del ensayo, kW	Pérdida de potencia %
Ensuciamiento, 8 horas, procedimiento tal como se ha descrito anteriormente	1 mg/l de Na + 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico	97,6	92,3	5,4
Limpieza, 8 horas, procedimiento tal como se ha descrito anteriormente	1 mg/l de Na + 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico y 150 ppm de muestra de acuerdo con el ejemplo de preparación 1	91,6	93,0	-0,7

Los compuestos descritos en esta invención son eficaces contra la formación de depósitos, que se originan de otros metales distintos de Zn, tales como Na, K, Ca, tal como se mostró en el anterior ensayo de pérdida de potencia por Na.

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

a) Productos usados en los siguientes ensayos de aplicación:

Ensayo ningún aditivo (ciclo base)

1:

Ensayo C16-dimetilamina+PIB-ácido succínico+PO (ejemplo de preparación 7), 25 mg/kg de contenido activo

2:

Ensayo Tridecidimétamina+ácido dodecenilsuccínico+PO (ejemplo de preparación 15), 25 mg/kg de contenido

3: activo

Ensayo dimetiletanolamina/15OP+ácido dodecenilsuccínico (ejemplo de preparación 16), 25 mg/kg de contenido

4: activo

En todos los ensayos se usó carburante Otto RON 92 E0 europeo.

b) Los ensayos se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento, descrito de manera originaria en el documento US2013225463.

Procedimiento: procedimiento interno de BASF

5 Motor: cuatro cilindros sobrealimentados con 1,6 litros de cilindrada

Duración de ensayo: 60 horas

Resultados de ensayo:

Ensayo	Modificación ²⁾ del valor FR ¹⁾	Aspecto del inyector
Ensayo 1 (ciclo base)	+ 4,54 %	Fig. 2A
Ensayo 2	- 2,66 %	Fig. 2B
Ensayo 3	- 1,90 %	Fig. 2C
Ensayo 4	- 1,99 %	Fig. 2D

¹⁾ : El valor FR es un parámetro registrado mediante el control del motor, que se correlaciona con la duración del proceso de inyección del carburante en la cámara de combustión. Cuanto más pronunciada sea la formación de depósitos en las boquillas de inyector, más larga es la duración de inyección o bien más alto es el valor FR. Por el contrario, el valor FR permanece constante o bien disminuye ligeramente de manera tendencial, cuando las boquillas de inyector permanecen libres de depósitos.

²⁾ : Modificación del valor FR en % en comparación con el valor FR al inicio del ensayo (cuando más grande sean los valores positivos, más depósitos se forman en el inyector y más grande es la contaminación del inyector)

10 Los resultados mostrados exponen que los productos, que se han descrito anteriormente en los ejemplos de acuerdo con la invención, son adecuados para impedir la formación de depósitos en inyectores de motores Otto de inyección directa y eliminar los depósitos formados previamente.

Se hace referencia de manera expresa a la divulgación de los documentos citados en el presente documento.

REIVINDICACIONES

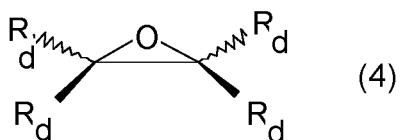
1. Producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, en donde el producto de reacción puede obtenerse mediante cuaternización de un compuesto de nitrógeno cuaternizable, que contiene al menos un grupo amino terciario, cuaternizable con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino terciario, cuaternizable en un grupo amonio cuaternario,
 5 en donde el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo, en donde el resto hidrocarbilo del ácido policarboxílico presenta un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000; y
 10 en donde el compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona entre:
 al menos una alquilamina de la siguiente fórmula general 3



en la que

- 15 al menos uno de los restos R_a , R_b y R_c representa un resto hidrocarbilo C_8-C_{40} saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado, en particular alquilo $C_8 - C_{40}$ de cadena lineal o ramificado, y los demás restos representan restos hidrocarbilo C_1-C_6 saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificados, iguales o distintos, en particular alquilo C_1-C_6 ; o
 en donde todos los restos R_a , R_b y R_c representan restos hidrocarbilo C_8-C_{40} saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificados, iguales o distintos, en particular restos alquilo $C_8 - C_{40}$ de cadena lineal o ramificados, o
 20 los restos R_a , R_b y R_c representan restos alquilo de cadena corta iguales o distintos, en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 7, en particular de 1 a 4, átomos de carbono.

2. Producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado según la reivindicación 1, en el que el agente de cuaternización comprende un epóxido de fórmula general 4



en la que

- 25 los restos R_d contenidos en el mismo son iguales o distintos y representan H o representan un resto hidrocarbilo, en donde el resto hidrocarbilo representa un resto alifático o aromático con 1 a 10 átomos de carbono.
 30 3. Producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido libre del agente de cuaternización es un ácido dicarboxílico seleccionado entre ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico.

- 35 4. Producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la amina terciaria cuaternizable es un compuesto de fórmula 3, en la que al menos dos de los restos R_a , R_b y R_c son iguales o distintos y representan un resto alquilo $C_{10}-C_{20}$ de cadena lineal o ramificado y el otro resto representa alquilo C_1-C_4 .

5. Producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado según la reivindicación 1, en el que la amina terciaria cuaternizable se selecciona entre N,N -dimetil-N-(2-propilheptil)amina, dodecil-dimetilamina, hexadecildimetilamina, oleildimetilamina y cocoildimetilamina y dimetilamina de grasa de sebo.

6. Producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de cuaternización se selecciona entre epóxidos de hidrocarbilo de fórmula general (4) anterior en combinación con un ácido dicarboxílico sustituido con polialquenilo.

- 40 7. Producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado según la reivindicación 6, en el que el epóxido de hidrocarbilo es óxido de propileno.

8. Uso de productos de reacción que comprenden compuestos de nitrógeno cuaternizados tal como se define en una de las reivindicaciones anteriores como aditivo de carburante, en donde se selecciona el carburante entre carburantes diésel, carburantes biodiésel, carburantes de gasolina, y carburantes de gasolina que contienen alcohol.

- 45 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8 para la minimización de la pérdida de potencia (power-loss) en motores diésel de inyección directa, en donde en el caso del carburante se trata de un carburante diésel o un carburante biodiésel.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 determinado en un ensayo DW1Q de acuerdo con CEC F-98-Q8.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 8 para la reducción y/o evitación de depósitos en los sistemas de inyección en motores diésel de inyección indirecta, determinado según el ensayo XUD 9 según CEC F-23-1-Q1, en donde en el caso del carburante se trata de un carburante diésel o un carburante biodiésel.
12. Uso según la reivindicación 8 como aditivo de carburante de gasolina en motores DISI.
- 5 13. Composición de carburante o lubricante, que contiene en una cantidad principal de un carburante o lubricante habitual una proporción al menos de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, de acuerdo con la definición en una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 10 14. Procedimiento para la producción de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, de acuerdo con la definición en una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la reacción de una alquilamina de fórmula general (3) anterior con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario, en donde el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo, en donde el resto hidrocarbilo del ácido policarboxílico presenta un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000.
- 15 15. Concentrado de aditivo, que contiene en combinación con otros aditivos de carburantes diésel o de gasolina o aditivos de lubricante, al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en una de las reivindicaciones 1 a 7, o producido según la reivindicación 14.

Etapa	Duración [min]	Número de revoluciones del motor [rpm]	Sobrecarga [%]	Momento de giro [Nm] +5	Temperatura de gas de escape tras radiador de sobrealimentación [°C]
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	25	43**
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	25	43**
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	(10)	25	43**
12	7	4000	100	*	50
	$\Sigma=1$ h				

* Para el intervalo esperado véase anexo 06.5

** Valor objetivo

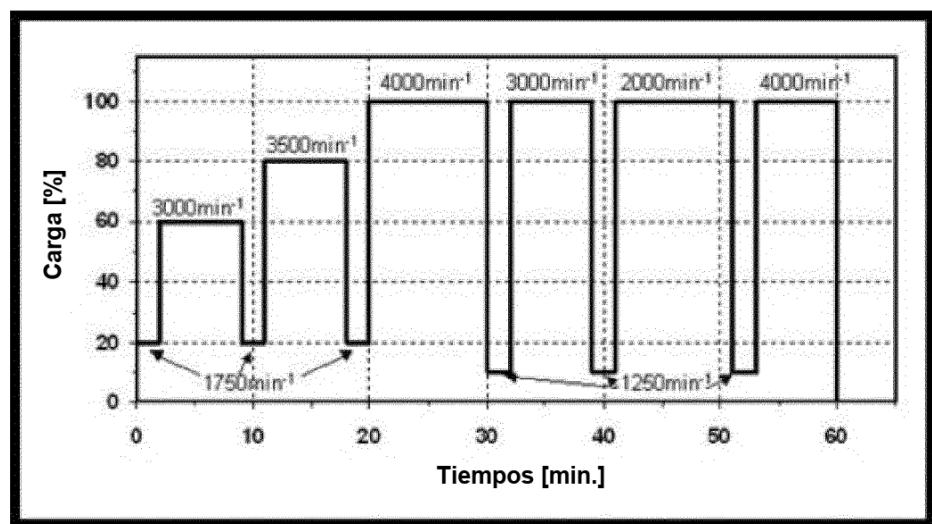


Fig.1

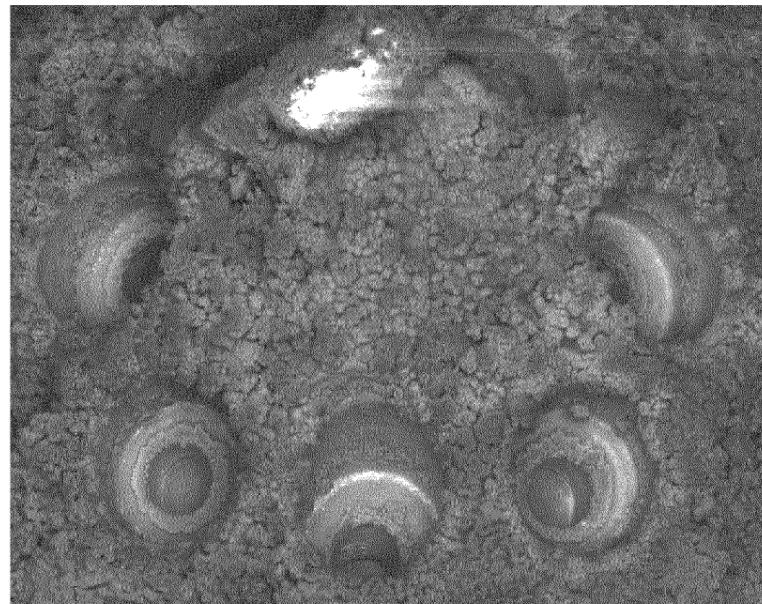


Fig. 2A

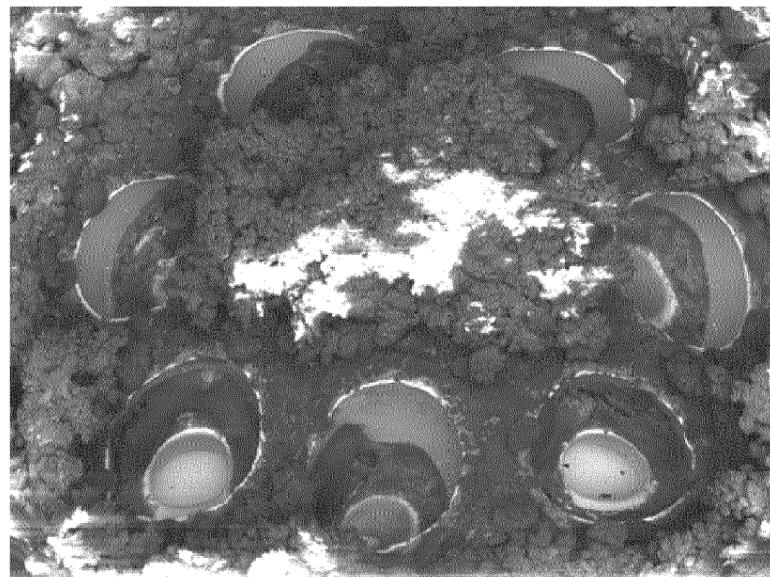


Fig. 2B

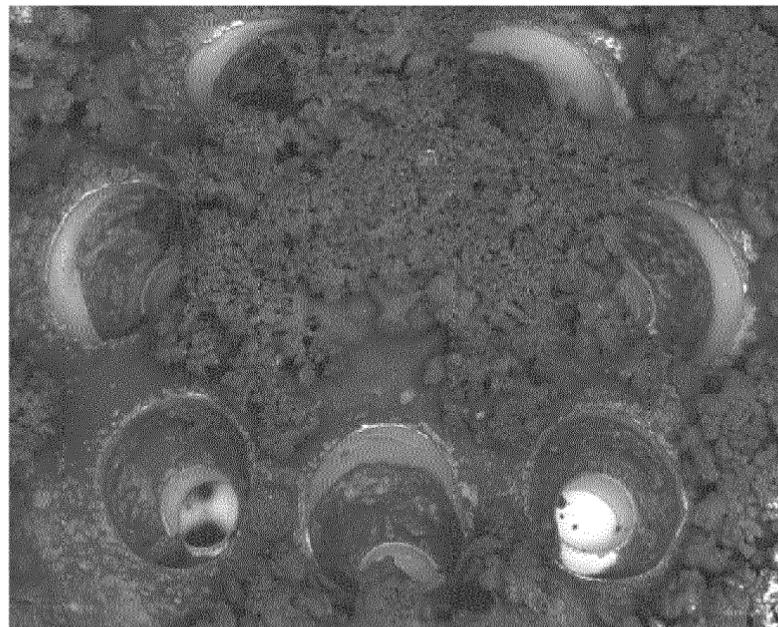


Fig. 2C

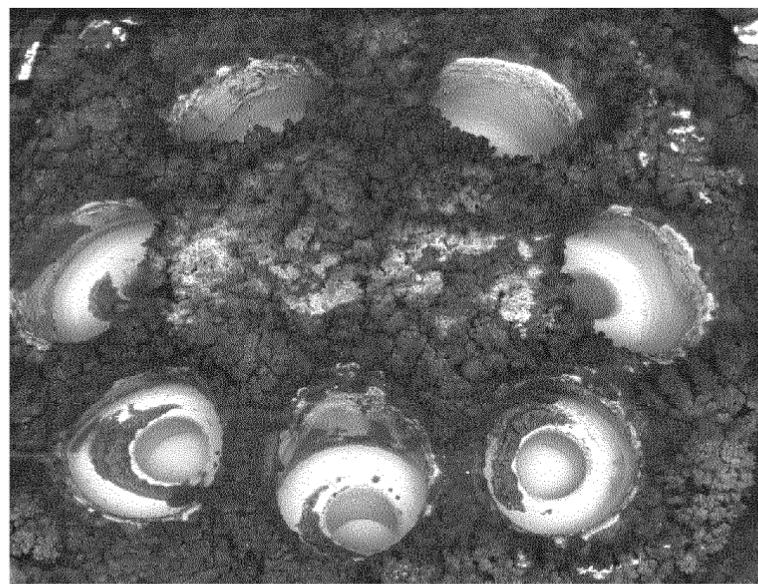


Fig. 2D