



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 233 465**

⑤① Int. Cl.⁷: **C08F 8/32**
C10L 1/22
C10M 159/16

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00971319 .9**

⑧⑥ Fecha de presentación: **05.10.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1226188**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **31.07.2002**

⑤④ Título: **Procedimiento para la obtención de aductos de Mannich que contienen poliisobutenfenol.**

③⑩ Prioridad: **06.10.1999 DE 199 48 111**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2005

⑦③ Titular/es: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen, DE

⑦② Inventor/es: **Lange, Arno;**
Rath, Hans, Peter;
Posselt, Dietmar;
Trötsch-Schaller, Irene y
Walter, Marc

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Procedimiento para la obtención de aductos de Mannich que contienen poliisobutenfenol.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aductos de Mannich que contienen poliisobutenfenol, a los aductos de Mannich obtenibles según este procedimiento, y al empleo de los aductos de Mannich como aditivo detergente en composiciones de combustibles y lubricantes.

10 Los carburadores y sistemas de admisión de motores Otto, pero también sistemas de inyección para la dosificación de combustible, se cargan en medida creciente por impurezas, que son provocadas por partículas de polvo del aire, restos de hidrocarburos no calcinados de la cámara de combustión, y los gases de ventilación de carcasa de cigüeñal conducidos al carburador.

15 Estos residuos desplazan la proporción aire-combustible en marcha sin carga y en la zona de carga parcial inferior, de modo que la mezcla se empobrece, la combustión se vuelve más incompleta, y de nuevo aumentan las fracciones de hidrocarburos no calcinados o parcialmente calcinados en el gas de escape. La consecuencia es consumo de gasolina creciente.

20 Para evitar estos inconvenientes se conoce el empleo de aditivos para combustibles para la limpieza de válvulas y carburadores, o bien sistemas de inyección de motores Otto (véase por ejemplo: M. Rossenbeck en Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, ed. J. Falbe, U. Hasseroth, página 223, editorial G. Thieme, Stuttgart 1978).

25 Juegan un papel sorprendente para tales aditivos de combustibles los compuestos hidroxiaromáticos de polialquilen aminoalquilados, como son accesibles, por regla general, mediante reacción de Mannich de aminas y aldehídos con compuestos hidroxiaromáticos polialquilensustituidos. Los denominados aductos de Mannich se producen generalmente como mezclas complejas de varios aductos que contienen amina con diferente actividad de limpieza, y aductos exentos de amina, por regla general con menor actividad de limpieza.

30 Tales aductos de Mannich muestran en general una buena acción de limpieza, pero adolecen de una serie de inconvenientes.

35 Debido a la compleja composición de las mezclas, frecuentemente se observa una coloración oscura y un olor intensivo, que influyen negativamente sobre la aceptación del cliente. No obstante, es agravante que tales aductos de Mannich convencionales, según composición, longitud de cadena de la parte de polialquilen en la molécula, según tipo de motor y según concentración de aplicación de aditivo, pueden provocar el denominado bloqueo de válvula, que puede conducir a la avería del motor total. Se entiende por "bloqueo de válvula", la pérdida de compresión total en uno o varios cilindros del motor de combustión si -debido a depósitos de polímero en el vástago de válvula- las fuerzas elásticas ya no son suficientes para cerrar las válvulas debidamente.

40 De este modo, una serie de publicaciones, a modo de ejemplo la GB-A-1,368,532, la US-A- 4,231,759, la US-A- 5,634,951 y la US-A-5,725,612, describen aditivos de combustibles a base de aductos de Mannich, que son obtenibles a partir de compuestos hidroxiaromáticos sustituidos con poliolefina. En el caso de aductos de Mannich dados a conocer en este caso se trata sin excepción de aquellos que son obtenibles mediante alquilado de fenoles con poliolefinas de baja reactividad, y subsiguiente reacción de Mannich. Tales poliolefinas de baja reactividad se generan casi siempre mediante polimerización de mezclas de olefinas, y presentan una pérdida de polímero fuertemente homogénea, así como una fracción reducida en dobles enlaces terminales. El empleo de tales poliolefinas de baja reactividad para la obtención de aductos de Mannich conduce a rendimientos reducidos en el paso de alquilado (menores que un 83%, véase, por ejemplo, la US-A-5,634,951), distribuciones de productos heterogéneas, y acción limpiadora moderada en el caso de empleo como aditivo combustible.

50 Por consiguiente, la EP-A-0 831 141 describe detergentes mejorados para propulsores de hidrocarburo, que son obtenibles mediante una reacción de Mannich de un fenol sustituido con poliisobuteno a partir de un poliisobuteno altamente reactivo, que presenta al menos un 70% de dobles enlaces olefínicos de tipo vinilideno, un aldehído y etilendiamina. Los poliisobutenos empleados en el alquilado presentan un peso molecular medio de 1.000, y conducen a fenoles sustituidos con poliisobuteno, que presentan una proporción de sustitución para respecto a orto de aproximadamente 3:1. De este modo, el ejemplo 1 de este documento describe un poliisobutenilfenol, obtenido a partir de poliisobuteno "altamente reactivo" y fenol en proporción molar 1:2 en presencia de BF₃ eterato, con una proporción orto/para de 1:3. No obstante, los aductos de Mannich obtenidos de este modo se producen como mezclas complejas y ampliamente distribuidas con fracción de nitrógeno relativamente reducida también en este caso, como se evidencia de los parámetros aditivos contenido en nitrógeno e índice de base, indicados en lugar de datos analíticos.

65 Los aditivos de combustibles y lubricantes conocidos por el estado de la técnica, a base de aductos de Mannich, presentan generalmente contenidos en compuestos nitrogenados de <50% en moles, y distribuciones de peso molecular muy anchas. Por lo tanto, tampoco estos aditivos a base de productos de Mannich son capaces de eliminar los problemas conocidos, como coloración indeseable, olor desagradable, y sobre todo el problemático bloqueo de válvula. Además, es deseable un aumento adicional del rendimiento de tales aditivos de combustibles, por una parte para adaptarse a los crecientes requisitos a través de la técnica de motores progresiva, y por otra parte para aumentar

en lo posible hacia abajo el intervalo de concentración para los aditivos en el combustible, necesario para la acción deseada.

Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de productos de Mannich a base de polialquilenfenoles, así como aductos de Mannich en polialquilenfenoles, obtenibles según este procedimiento, con propiedades mejoradas.

Sorprendentemente, ahora se descubrió que se soluciona este problema mediante un procedimiento en el que se hace reaccionar fenoles poliisobuten-substituidos, que son adquiribles mediante alquilado de fenoles con poliisobutenos altamente reactivos, con formaldehído, oligómeros o polímeros de formaldehído, en presencia de una amina secundaria, o con un aducto de al menos una amina en formaldehído, otra fuente de formaldehído, o un equivalente de formaldehído. En especial era sorprendente que los aductos de Mannich obtenidos de este modo mostraban un comportamiento de viscosidad claramente mejorado, en especial a bajas temperaturas, y una acción detergente mejorada sin los inconvenientes extendidos del estado de la técnica. Los aductos de Mannich obtenidos de este modo presentan una fracción especialmente elevada en compuestos nitrogenados, y una distribución de peso molecular relativamente limitada. Además, sorprendentemente se descubrió que la acción limpiadora de los aductos de Mannich, en contrapartida a la enseñanza del estado de la técnica, apenas depende del tipo y la estructura de la amina empleada. Además se descubrió que los aductos de Mannich obtenidos de este modo se pueden fraccionar de manera especialmente sencilla mediante un procedimiento de separación por cromatografía en columna, y con ello homogeneizar adicionalmente.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de aductos de Mannich que contienen poliisobutenfenol mediante

- a) alquilado de un fenol con poliisobuteno altamente reactivo, que presenta una fracción en dobles enlaces vinílicos de más de un 70% en moles, y un peso molecular promedio en número de 300 a 3.000, a una temperatura por debajo de aproximadamente 50°C en presencia de un catalizador de alquilado;
- b) reacción del producto de reacción a partir de a) con formaldehído, un oligómero o un polímero de formaldehído, y al menos una amina, que presenta al menos una función amino secundaria, y no presenta función amino primaria, o
- c) reacción del producto de reacción a partir de a) con al menos un aducto de al menos una amina, que presenta al menos una función amino secundaria o primaria, y formaldehído, un oligómero de formaldehído, un polímero de formaldehído o un equivalente de formaldehído.

Los poliisobutenos apropiados son los denominados poliisobutenos "altamente reactivos", que se diferencian de los poliisobutenos "poco reactivos" a través del contenido en dobles enlaces etilénicos en disposición terminal. Los poliisobutenos altamente reactivos apropiados son, a modo de ejemplo, poliisobutenos que presentan una fracción de dobles enlaces de vinilideno mayor que un 70% en moles, en especial mayor que un 80% en moles, y en especial mayor que un 85% en moles, referido a las macromoléculas de poliisobuteno. En especial son preferentes poliisobutenos que presentan estructuras de polímero homogéneas. Presentan estructuras de polímero homogéneas en especial aquellos poliisobutenos que están constituidos por unidades de isobuteno al menos en un 85% en peso, preferentemente al menos un 90% en peso, y de modo especialmente preferente en al menos un 95% en peso. Tales poliisobutenos altamente reactivos presentan preferentemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de 200 a 20.000. En especial son apropiados para la obtención de aditivos de combustible poliisobutenos altamente reactivos que presentan un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 3.000, de modo especialmente preferente 400 a 2.500, y de modo muy especialmente preferente 500 a 1.500, por ejemplo un peso molecular promedio en número de aproximadamente 550, aproximadamente 800, aproximadamente 1.000, o aproximadamente 2.300. Para la obtención de aditivos de lubricante son apropiados especialmente poliisobutenos altamente reactivos que presentan un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2.500 a 15.000, de modo especialmente preferente 3.000 a 12.500, y de modo muy especialmente preferente 3.000 a 10.000, por ejemplo un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.300, aproximadamente 5.000 o aproximadamente 8.000. Preferentemente, los poliisobutenos altamente reactivos presentan además una polidispersividad menor que 3,0, en especial menor que 1,9, y de modo especialmente preferente menor que 1,7 o menor que 1,5. Se entiende por polidispersividad el cociente de peso molecular promedio en peso M_w dividido por el peso molecular promedio en número M_N .

Los poliisobutenos altamente reactivos especialmente apropiados son, por ejemplo, las marcas Glissopal® de BASF AG, en especial Glissopal 1.000 ($M_N = 1.000$) y Glissopal V 33 ($M_N = 550$) y Glissopal 2.300 ($M_N = 2.300$), y sus mezclas. Otros pesos moleculares promedio en número se pueden ajustar de modo conocido en principio mediante mezclado de poliisobutenos de diferentes pesos moleculares promedio en número, o mediante concentración por extracción de poliisobutenos de determinados intervalos de peso molecular. Del mismo modo, estos son accesibles mediante síntesis directa.

Con tal poliisobuteno altamente reactivo se hace reaccionar (se alquila) un fenol en un primer paso (paso a)). Para la reacción con poliisobutenos altamente reactivos son apropiados muy generalmente hidroxicompuestos aromáticos, como fenol no substituido, o fenoles mono- o disubstituidos. El hidroxicompuesto aromático empleado para el alqui-

ES 2 233 465 T3

- lado se selecciona preferentemente entre compuestos fenólicos con 1, 2 o 3 grupos OH, que pueden presentar, en caso dado, al menos otro sustituyente. Como fenoles sustituidos son especialmente apropiados fenoles monosustituidos en posición orto. Los sustituyentes apropiados son, por ejemplo, sustituyentes alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, sustituyentes alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, u otro resto polialquilenos, en especial restos polialquilenos a base de poliisobutenos altamente reactivos. Como sustituyentes son apropiados en especial restos alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo y hexilo. Los fenoles alquilsustituidos especialmente apropiados son 2-metilfenol y 2-etilfenol. Para el alquilado con poliisobutenos es especialmente preferente fenol no sustituido.
- En el alquilado se emplea el fenol habitualmente en exceso. A modo de ejemplo, es apropiado un exceso de aproximadamente 1,1 a 6 veces, preferentemente de 1,6 a 5 veces, como por ejemplo un exceso doble o aproximadamente un exceso cuádruple de fenol. El producto crudo obtenido se hace reaccionar adicionalmente en b) o c), en caso dado tras purificación.
- En una forma de ejecución del presente procedimiento, en la obtención de poliisobutenfenol se emplea el fenol en exceso, y una vez efectuada la reacción de la mezcla de reacción mediante extracción con disolventes, preferentemente disolventes polares, como agua o alcoholes con 1 a 6 átomos de carbono, o mezclas de los mismos, se libera de fenol excedente mediante arrastre por vapor, es decir, mediante paso de vapor de agua, o en caso dado calentamiento de gases, por ejemplo nitrógeno, o por destilación.
- El alquilado de fenol se lleva a cabo por debajo de aproximadamente 50°C, preferentemente por debajo de 35°C, y en especial por debajo de 25°C, en presencia de un catalizador de alquilado. Por regla general se lleva a cabo el alquilado a temperaturas por encima de -40°C, preferentemente por encima de -30°C, y en especial por encima de -20°C. Para el alquilado son especialmente apropiadas temperaturas en el intervalo de -10 a +30°C, en especial en el intervalo de -5 a +25°C, y de modo especialmente preferente de 0 a +20°C.
- Los catalizadores de alquilado apropiados son conocidos por el especialista. A modo de ejemplo, son apropiados ácidos próticos, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo ácido trifluormetan-sulfónico, ácidos de Lewis, como trihalogenuros de aluminio, por ejemplo tricloruro de aluminio o tribromuro de aluminio, trihalogenuros de boro, por ejemplo trifluoruro de boro y tricloruro de boro, halogenuros de estaño, por ejemplo tetracloruro de estaño, halogenuros de titanio, por ejemplo tetrabromuro de titanio y tetracloruro de titanio; y halogenuros de hierro, por ejemplo tricloruro de hierro y tribromuro de hierro. Son preferentes aductos de trihalogenuros de boro, en especial trifluoruro de boro, con dadores de electrones, como alcoholes, en especial alcoholes con 1 a 6 átomos de carbono, o fenoles, o éteres. Es especialmente preferente trifluoruro de boro eterato.
- El alquilado se lleva a cabo preferentemente en un medio líquido. A tal efecto se disuelve el fenol preferentemente en uno de los reactivos y/o un disolvente, en caso dado bajo calentamiento. Por lo tanto, en una forma de ejecución preferente se lleva a cabo el alquilado de modo que el fenol, o el fenol sustituido, se funde en primer lugar bajo alimentación de calor, y a continuación se mezcla con un disolvente apropiado y/o el catalizador de alquilado, en especial el aducto de trihalogenuro de boro. Después se lleva la mezcla líquida a una temperatura de reacción apropiada. En otra forma de ejecución preferente se funde el fenol en primer lugar, y se mezcla con el poliisobuteno, y en caso dado un disolvente apropiado. La mezcla líquida obtenida de este modo se puede llevar a una temperatura de reacción apropiada, y mezclar a continuación con el catalizador de alquilado.
- Los disolventes apropiados para la puesta en práctica de esta reacción son, a modo de ejemplo, hidrocarburos, preferentemente pentano, hexano y heptano, en especial hexano, mezclas de hidrocarburos, por ejemplo gasolinas de petróleo con intervalos de ebullición entre 35 y 100°C, dialquiléteres, en especial dietiléteres, e hidrocarburos halogenados, como diclorometano o triclorometano, así como mezclas de los disolventes citados anteriormente.
- La reacción se induce preferentemente mediante la adición del catalizador o de uno o ambos reactivos fenol o poliisobuteno. La adición de los componentes que inducen la reacción se efectúa preferentemente durante un intervalo de tiempo de 5 a 300 minutos, preferentemente 100 a 200, y en especial 15 a 180 minutos, no sobrepasando la temperatura de la mezcla de reacción ventajosamente los intervalos de temperatura indicados con anterioridad. Una vez concluida la adición se deja reaccionar de modo subsiguiente la mezcla de reacción, preferentemente 30 minutos a 24 horas, en especial 60 minutos a 16 horas, a una temperatura por debajo de 30°C. En este caso se seleccionan las condiciones de reacción preferentemente de modo que se produce al menos un 85%, en especial al menos un 90%, y de modo especialmente preferente al menos un 95% de poliisobutenfenol. Los fenoles sustituidos con poliisobuteno obtenidos de este modo están constituidos preferentemente, y en tanto lo permita el hidroxicompuesto aromático empleado como educto, en más de un 85%, en especial más de un 90%, y de modo especialmente preferente más de un 95%, por isómeros cuyo resto poliisobuteno está en posición para respecto al grupo hidroxilo del fenol.
- El producto de alquilado empleado para la reacción sucesiva en los pasos b) y c) no contiene preferentemente, o contiene solo cantidades reducidas de fenoles no transformados.
- En tanto el hidroxicompuesto aromático empleado para el alquilado en el paso a) permita alquilados múltiples, el control de reacción se efectúa preferentemente de modo que se obtienen poliisobutenilfenoles uo no están alquilados, o que están más que monoalquilados con el poliisobuteno solo en una fracción reducida. En este caso, los productos

de alquilado empleados para la reacción sucesiva en los pasos b) o c) contienen a lo sumo un 20% en moles, preferentemente a lo sumo un 10% en moles, en especial a lo sumo un 5% en moles alquilados más de una vez, referido a la cantidad total de productos de alquilado.

El producto de reacción obtenido en a) se puede transformar de dos maneras diferentes para dar los aductos de Mannich ventajosos según la invención. Por una parte, el producto de reacción obtenido en a) se puede hacer reaccionar en b) con formaldehído, un oligómero y/o un polímero de formaldehído (a continuación llamado también fuente de formaldehído) y al menos una amina, que presenta al menos una función amino secundaria, y no presenta función amino primaria.

Por otra parte, el producto de reacción obtenido en a) se puede hacer reaccionar en c) con al menos un aducto de al menos una amina, que presenta al menos una función amino secundaria o primaria, y formaldehído, un oligómero o un polímero de formaldehído (a continuación, éstos se llaman también fuentes de formaldehído) o un equivalente de formaldehído. Los equivalentes de formaldehído en el sentido de esta invención son componentes de metileno, que pueden reaccionar con aminas para dar iminas o aminaes, como por ejemplo metano dihalogenado, en especial dicloro- y dibromometano, y dialcoximetano, en especial dimetoximetano y dietoximetano.

Estas reacciones se denominan generalmente reacciones de Mannich o reacciones análogas a Mannich.

Las fuentes de formaldehído apropiadas para la reacción según b) o c) son disoluciones de formalina, oligómeros de formaldehído, por ejemplo trioxano, y polímeros de formaldehído, como paraformaldehído. Preferentemente se emplea para formaldehído. La disolución de formalina es especialmente fácil de manejar. Naturalmente, también se puede emplear formaldehído gaseoso.

Las aminas apropiadas para la reacción según b) presentan al menos una función amino secundaria, y en caso dado una o varias funciones amino terciarias. Es esencial que las aminas transformadas según b) no presenten ninguna función amino primaria, ya que, en caso contrario, se pueden presentar cantidades mayores de productos de oligomerizado indeseables. Las funciones amino primarias en el sentido de esta invención son funciones amino de la fórmula HNR^4R^5 , representando uno de los restos R^4 o R^5 un átomo de hidrógeno, y siendo seleccionado el otro resto entre substituyentes diferentes a hidrógeno. Las funciones amino secundarias en el sentido de esta invención son funciones amino de la fórmula HNR^4R^5 , seleccionándose los restos R^4 y R^5 entre substituyentes diferentes a hidrógeno. Si para la reacción según b) se emplean aminas que no presentan función amino primaria, y solo presentan una, dos o tres, preferentemente solo una función amino secundaria, de modo sensiblemente independiente del orden de adición de reactivos se pueden obtener aductos de Mannich nitrogenados con selectividad elevada, pudiéndose controlar fácilmente la apariencia de producto mediante la estequiometría seleccionada de compuestos poliisobutenfenol, amina y fuente de formaldehído.

Las aminas apropiadas para la reacción según c) presentan al menos una función amino primaria o secundaria. Las aminas apropiadas para la reacción según c) pueden presentar una o varias funciones amino primarias y/o una o varias funciones amino secundarias, y además otras funciones amino terciarias. Para la obtención de los aductos de Mannich según la invención conforme a esta variante es importante que se forme un aducto a partir de al menos una amina y una fuente de formaldehído, o un equivalente de formaldehído, en ausencia de poliisobutenfenol, y solo a continuación se haga reaccionar este aducto con el poliisobutenfenol. Este procedimiento, partiendo de aminas, que presentan uno o varios grupos amino primarios, conduce también a la formación de los aductos de Mannich ventajosos según la invención, con una fracción elevada en compuestos nitrogenados y mezclas con una distribución de peso molecular claramente más limitada frente al estado de la técnica.

Las aminas secundarias transformadas en b) conducen a la formación selectiva de aductos de Mannich que contienen amina relativamente homogéneos, de modo sensiblemente independientes del orden de reunión de los reactivos. Presumiblemente, esto se puede atribuir a que los aductos de Mannich formados partiendo de aminas secundarias ya no pueden reaccionar con formaldehído y/o poliisobutenfenol adicional para dar aductos superiores (por ejemplo oligómeros y polímeros). Posiblemente, la reactividad de aminas secundarias frente a nucleófilos, por regla general más elevada, conduce a una formación previa de aductos a partir de formaldehído y amina(s), independientemente del orden de reunión de los reactivos, de modo similar al descrito en c). Esto coincidiría con la buena selectividad hallada también del procedimiento según la invención llevado a cabo según c).

En las aminas de la fórmula HNR^4R^5 , los restos R^4 y R^5 son seleccionados preferentemente entre hidrógeno, restos alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono y alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos y/o substituidos por heteroátomos, seleccionados entre N y O, pudiendo portar los heteroátomos de nuevo substituyentes, seleccionados preferentemente entre H, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, arilo y heteroarilo; o R^4 y R^5 forman, junto con el átomo de N al que están unidos, un ciclo de 5, 6 o 7 eslabones, que puede presentar uno o dos heteroátomos, seleccionados entre N y O, y estar substituido, con uno, dos o tres restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, además, R^4 y R^5 , pueden representar también restos arilo y heteroarilo. Los restos arilo y heteroarilo presentan igualmente uno a tres substituyentes, seleccionados, por ejemplo, entre hidroxilo y los restos alquilo, cicloalquilo o alcoxi, y restos poliisobuteno citados anteriormente.

Los restos R^4 y R^5 apropiados son, a modo de ejemplo, hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, sec-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo y n-hexilo, carbo- y heterociclos de 5, 6 y 7 eslabones, saturados,

ES 2 233 465 T3

insaturados o aromáticos, como ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, tolilo, xililo, cicloheptanol, naftilo, tetrahydrofurano, tetrahidropirano, dioxano, pirrolidilo, piperidilo, piridilo y pirimidilo.

Los compuestos apropiados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función amino primaria, son, a modo de ejemplo, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, anilina y bencilamina.

Los compuestos apropiados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función amino primaria, y en los cuales el resto R^4 o R^5 representa restos alquilo interrumpidos y/o substituidos por el heteroátomo O, son, a modo de ejemplo, $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_2$, $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{HO-C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$ y $\text{HO-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_2$.

Los compuestos apropiados de la fórmula NHR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función amino secundaria, son, a modo de ejemplo, dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, diisobutilamina, di-sec-butilamina, di-terc-butilamina, dipentilamina, dihexilamina, diciticlopentilamina, diciticlohexilamina y difenilamina.

Los compuestos apropiados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan exclusivamente una función amino secundaria, y en los cuales el resto R^4 y R^5 representa restos alquilo interrumpidos y/o substituidos por el heteroátomo O, son, a modo de ejemplo, $(\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$, $(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_4\text{H}_8)_2\text{NH}$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{HO-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$ y $(\text{HO-C}_4\text{H}_8)_2\text{NH}$.

Los compuestos apropiados de la fórmula HNR^4R^5 , en los cuales R^4 y R^5 , junto con el átomo de N, al que están unidos, forman un ciclo de 5, 6 o 7 eslabones, que presenta uno o dos heteroátomos, seleccionados entre N y O, y que puede estar substituido con uno, dos o tres restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, son, a modo de ejemplo, pirrolidina, piperidina, morfolina y piperazina, así como sus derivados substituidos, como N-alquilopiperazinas con 1 a 6 átomos de carbono y dimetilmorfolina.

Los compuestos apropiados de la fórmula HNR^4R^5 , que presentan restos alquilo interrumpidos y/o substituidos por N, son alquilendiaminas, dialquilentriaminas, trialquilentetraaminas y polialquilendiaminas, como oligo- o polialquilendiaminas, en especial oligo- o polietilendiaminas, preferentemente oligoetilendiaminas, constituidas por 2 a 20, preferentemente 2 a 10, y de modo especialmente preferente 2 a 3 unidades de etilendiamina. En especial son apropiados aquellos compuestos, como N-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, dietilentriamina y trietilendiamina, así como sus productos de alquilado, que presentan al menos una función amino primaria o secundaria, por ejemplo 3-(dimetilamino)-N-propilamina, N,N-dimetiletildiamina, N,N-dietiletildiamina y N,N,N',N'-tetrametildietilentriamina. Es igualmente apropiada etilendiamina.

Otros compuestos apropiados de la fórmula HNR^4R^5 son los productos de reacción de óxidos de alquilo, en especial óxido de etileno, con aminas primarias, así como copolímeros de óxido de etileno con etilendiamina y/o alquilaminas con 1 a 6 átomos de carbono primarias o secundarias.

Los compuestos preferentes de la fórmula HNR^4R^5 son 3-(dimetilamino)-n-propilamina, di[3-(dimetilamino)-n-propil]amina, di[3-(diethylamino)-n-propil]amina, di[2-(dimetilamino)etil]amina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, diciticlohexilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina, dimetilmorfolina, N-metilpiperazina, $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$, $\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$, $\text{HO-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$, dietilentriamina, trietilendiamina, N,N-dietiletildiamina y N,N,N',N'-tetrametildietilentriamina.

Los compuestos especialmente preferentes de la fórmula HNR^4R^5 son 3-(dimetilamino)-n-propilamina, di[3-(dimetilamino)-n-propil]amina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina y morfolina.

Las temperaturas de reacción apropiadas para la reacción b) dependen de una serie de factores. En la reacción de Mannich (en el paso b) se produce agua de reacción. Por regla general se elimina ésta de la mezcla de reacción. El agua de reacción se puede eliminar durante la reacción, al final del tiempo de reacción, o una vez concluida la reacción, a modo de ejemplo por destilación. Ventajosamente se puede eliminar el agua de reacción mediante calentamiento de la mezcla de reacción en presencia de agentes de arrastre. Como agentes de arrastre son apropiados, a modo de ejemplo, disolventes orgánicos que forman un azeótropo con agua y/o presentan un punto de ebullición por encima del punto de ebullición de agua.

Los agentes de arrastre especialmente apropiados son parafinas, benceno y compuestos aromáticos de alquilo, en especial tolueno, xilenos, y mezclas de compuestos aromáticos de alquilo con otros hidrocarburos (de punto de ebullición elevado). Por regla general se lleva a cabo la eliminación del agua de reacción a una temperatura que corresponde aproximadamente al punto de ebullición del agente de arrastre o del azeótropo de agua y agente de arrastre.

Por lo tanto, las temperaturas apropiadas para la eliminación del agua de reacción se sitúan en el intervalo de 75 a 200°C, preferentemente 80 a 180°C, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 80 a 150°C a presión normal. Si se elimina el agua de reacción a presión reducida, las temperaturas se deben reducir correspondientemente a las temperaturas de ebullición reducidas.

ES 2 233 465 T3

Las temperaturas de reacción para la reacción (Mannich) en el paso b) se sitúan preferentemente en el intervalo de 10°C a 200°C, en especial en el intervalo de 20 a 180°C, por ejemplo aproximadamente 35°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 120°C o aproximadamente 140°C.

5 La reacción descrita en b) se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, de modo que se reúnan poliisobutenfenol, amina y fuente de formaldehído, y se lleve la mezcla de reacción a la temperatura de reacción deseada, preferentemente en los intervalos de temperatura citados anteriormente. La reacción descrita en b) se puede llevar a cabo también de modo que se mezcle en primer lugar el poliisobutenfenol, y en caso dado un disolvente, con la fuente de formaldehído, y se caliente en caso dado a la temperatura de reacción, y a continuación se añada al menos una amina
10 secundaria.

La adición de la amina se puede efectuar en una porción, o durante un intervalo de tiempo de 5 a 300 minutos, preferentemente 10 a 150 minutos, mediante adición en porciones reiterada, o adición continua. La reacción descrita en b) se puede llevar a cabo también de modo que se reúnan en primer lugar poliisobutenfenol, y en caso dado disolvente y amina, se calienten, en caso dado a temperatura de reacción, y a continuación se mezclen con la fuente de formaldehído, pudiéndose efectuar la adición de la fuente de formaldehído como se describe anteriormente para la amina.
15

En una forma de ejecución preferente se lleva a cabo el paso b), es decir, la reacción (de Mannich) y la eliminación del agua de reacción aproximadamente a presión atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 80°C, aproximadamente 110°C, o aproximadamente 130°C, con disolventes aromáticos, preferentemente tolueno, xilenos, o mezclas de los mismos, como agente de arrastre. El paso b) se lleva a cabo preferentemente de modo que se reúnan los reactivos en un intervalo de temperaturas entre 10 y 50°C, en caso dado se mezclen 10 a 300 minutos en este intervalo de temperatura, y a continuación se lleven a la temperatura de reacción necesaria para la eliminación por destilación del agua de reacción, en el intervalo de 5 a 180 minutos, preferentemente 10 a 120 minutos.
20 25

El tiempo de reacción total para la reacción de poliisobutenfenoles para dar los productos de Mannich en el paso b) se sitúa generalmente entre 10 minutos y 24 horas, preferentemente 30 minutos y 16 horas, y de modo especialmente preferente entre 60 minutos y 8 horas.
30

En la reacción de Mannich llevada a cabo en b) o c) se emplea, por regla general, 0,5 a 3,0 moles, preferentemente 0,5 a 2,0 moles, y en especial 0,8 a 1,5 moles de formaldehído (o bien una correspondiente cantidad de una fuente de formaldehído), así como 0,5 a 3,0 moles, preferentemente 0,5 a 2,0 moles, y en especial 0,8 a 1,5 moles de amina secundaria, referida a 1 mol de poliisobutenfenol de a).
35

De modo especialmente preferente se emplean los reactivos fuente de formaldehído, amina secundaria y poliisobutenfenol en el paso b) en una proporción aproximadamente equimolar, o una proporción de aproximadamente 2:2:1, o en proporción de aproximadamente 1:2:1. Por regla general, de este modo se puede conseguir un aspecto de producto sensiblemente homogéneo, con una fracción elevada en compuestos que contienen amina. En este caso, una proporción aproximadamente equimolar de reactivos y una proporción 1:2:1 de reactivos conducen a la formación preferente de compuestos monoaminometilados. Una proporción de reactivos de aproximadamente 2:2:1 conduce a la formación preferente de compuestos bisaminometilados.
40

En la puesta en práctica del procedimiento descrita en c) se obtiene en primer lugar un aducto a partir de formaldehído, o un equivalente de formaldehído, como diclorometano o dibromometano o dimetoximetano, amina, y en caso dado disolvente, mediante reunión de los componentes, y en caso dado bajo calentamiento a intervalos de temperatura descritos anteriormente para b), y dentro de los tiempos de reacción descritos anteriormente para b), preferentemente 5 a 180 minutos, en especial 10 a 90 minutos. Durante o tras la reacción de amina y fuente de formaldehído se puede eliminar agua de reacción formada en caso deseado, por ejemplo como se describe anteriormente. El agua se puede eliminar también mediante agentes enlazantes de agua, como KOH, NaOH, CaO o Na₂SO₄. El producto de reacción de amina y formaldehído, obtenido de este modo, se puede purificar y/o aislar en caso deseado. En especial los aductos obtenibles mediante reacción de un equivalente de formaldehído o un equivalente de un equivalente de formaldehído con uno o dos equivalentes de una amina secundaria, o un equivalente de una amina primaria, tras eliminación del agua de reacción formada, alcohol o halogenuro (amina secundaria: ión metileniminio o amina; amina primaria: imina) se pueden aislar, purificar y/o conservar para una reacción posterior con el poliisobutenfenol en caso deseado. A continuación se mezclan el producto de reacción de amina y formaldehído, o bien equivalente de formaldehído, y el poliisobutenfenol entre sí, pudiéndose efectuar la reunión en una porción, en varias porciones, o continuamente en los intervalos de tiempo citados anteriormente. Las temperaturas de reacción y tiempos de reacción se sitúan habitualmente en los intervalos descritos anteriormente para los controles de reacción según b). Si se aísla el producto de reacción de formaldehído, o bien equivalente de formaldehído y amina, la reacción con el poliisobutenfenol se lleva a cabo preferentemente de modo que se dispone el poliisobutenfenol, y en caso dado disolvente, en caso dado se calienta el depósito a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, y a continuación se añade el aducto de amina y formaldehído, o bien equivalente de formaldehído. El aducto de amina y formaldehído, o bien equivalente de formaldehído, se añade entonces preferentemente durante un intervalo de tiempo de 5 minutos a 10 horas, en especial 10 minutos a 4 horas, y la mezcla de reacción se calienta otros 10 minutos a 5 horas, preferentemente 30 minutos a 4 horas, a una temperatura de reacción apropiada. En caso deseado, la amina producida en la reacción de amina con el poliisobutenfenol se puede separar por destilación y/o eliminar en vacío en dependencia de la volatilidad de la amina.
45 50 55 60 65

ES 2 233 465 T3

Si se lleva a cabo la reacción descrita en c) sin aislamiento del aducto de formaldehído, o bien equivalente de formaldehído y amina (s), preferentemente se reúnen en primer lugar la fuente de formaldehído o el equivalente de formaldehído y la amina, en caso dado se calientan, y se entremezclan durante un intervalo de tiempo, por regla general, al menos de 5 minutos, preferentemente 10 minutos a 4 horas, en especial 20 minutos a 60 minutos, y se mezcla el aducto con el poliisobutenfenol. A tal efecto se añade preferentemente el poliisobutenfenol al aducto en el depósito. Preferentemente se calienta la mezcla 10 minutos a 6 horas, en especial 30 minutos a 4 horas, a una temperatura de reacción apropiada. Las temperaturas de reacción apropiadas a tal efecto se sitúan, a modo de ejemplo, en el intervalo de 25 a 120°C, y en especial en el intervalo de 50 a 100°C.

En el caso de empleo de aminas primarias según c) se emplea preferentemente como aducto una N-alquilmetilenimina, en caso dado aislada previamente, derivándose el resto N-alquilo preferentemente de los restos R⁴ o R⁵ citados anteriormente. Tales N-alquilmetileniminas tienden a la trimerización, de modo que contienen habitualmente N,N',N''-trialquiltetrahidrotriazinas. Estas mezclas, pero también tetrahidrotriazinas puras, se pueden emplear del mismo modo.

En el caso de empleo de aminas secundarias según c) se emplea como aducto preferentemente un semiaminal, ión metileniminio o aminal, en caso dado aislado previamente, derivándose las funciones amino del semiaminal, ión metileniminio o aminal preferentemente de las aminas secundarias HNR⁴R⁵ citadas con anterioridad.

Preferentemente se emplea como aducto según c) un aducto de al menos una amina y una fuente de formaldehído, que se obtiene mediante reacción de al menos 15 minutos, a modo de ejemplo mediante reacción de aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 60 minutos o aproximadamente 90 minutos, de ambos reactivos a una temperatura por encima de +15°C, preferentemente por encima de +20°C, por ejemplo en un intervalo de temperaturas de 20 a 30°C, o aproximadamente 20 a 50°C. En caso dado, a continuación se puede eliminar el agua de reacción formada bajo las condiciones descritas anteriormente para b), por ejemplo por destilación o adsorción.

Los disolventes apropiados para la reacción según c) son los disolventes y agentes de arrastre descritos para la reacción según b), así como hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos con puntos, o bien intervalos de ebullición entre +35 y +110°C, alcoholes, éteres de dialquilo con 2 a 6 átomos de carbono, mono- y diéteres cíclicos con 3 a 6 átomos de carbono, en especial etanol, isopropanol, butanoles, tetrahidrofurano, tetrahidropirano y dioxano.

Mediante el procedimiento descrito en c), en muchos casos se puede conseguir un aspecto de producto especialmente homogéneo de manera sensiblemente independiente de la amina empleada, en especial si los reactivos se emplean en cantidades aproximadamente equimolares, o una proporción estequiométrica de formaldehído, o bien equivalente de formaldehído, amina y poliisobutenfenol de aproximadamente 1:2:1 o aproximadamente 2:2:1 o aproximadamente 2:1:1.

Preferentemente se emplea como aducto según c) un aminal de formaldehído con una amina secundaria, seleccionada entre dialquilamina con 1 a 8 átomos de carbono, cuyos grupos alquilo pueden estar substituidos por un grupo N (alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)₂, y aminas cíclicas, que presentan 4 a 6 átomos de carbono, y cuyo ciclo puede estar interrumpido por O y/o N-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Los aminales apropiados para la reacción descrita anteriormente son, a modo de ejemplo, N,N,N',N'-tetrametilmetilendiamina, N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamina, bis{di[3-(dimetilamina)-n-propil]amino}metano, bis(morfolino)metano y bis(4-metilpiperazino)metano.

En otra forma de ejecución del paso c) se pueden hacer reaccionar los poliisobutenfenoles en una reacción análoga con semiaminales para dar aductos de Mannich. Tales semiaminales son accesibles a partir de fuentes de formaldehído o equivalentes de formaldehído y aminas secundarias, que no presentan ninguna función amino primaria, y se pueden generar en una reacción de una etapa en presencia de poliisobutenfenoles (variante b)), o por separado (variante c)). Tales semiaminales pueden estar eterificados con alcanoles con 1 a 12 átomos de carbono o esterificados con ácidos carboxílicos con 1 a 12 átomos de carbono. Los semiaminales apropiados son, a modo de ejemplo, N-hidroximetilmorfolina y N-hidroximetildiisopropilamina.

Por medio de los modos de proceder descritos anteriormente en b) y c) se puede hacer reaccionar el poliisobutenfenol para dar aductos de Mannich bisaminometilados mediante selección de la estequiometría. Para la obtención de bisaductos se emplean preferentemente formaldehído (o bien fuente de formaldehído o equivalente de formaldehído) o/y aminas, o bien imina, aminales o semiaminales en exceso doble a triple, y en caso dado se prolonga el tiempo de reacción.

En una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención se dispone en primer lugar la fuente de formaldehído o el equivalente de formaldehído, preferentemente disolución de formalina o paraformaldehído, en caso dado en disolvente, y se añade una cantidad aproximadamente equimolar de una amina primaria, preferentemente de una amina que presenta solo un grupo amino primario y que no presenta ningún grupo amino secundario, a una temperatura en el intervalo de +15 a +50°C, preferentemente +20 a +35°C. A continuación se entremezcla la mezcla 5 a 90 minutos, preferentemente 15 a 60 minutos, a una temperatura en el intervalo indicado anteriormente, y a continuación se reúne con el poliisobutenfenol del paso a), y en caso dado disolvente adicional. A continuación se calienta la mezcla obtenida de este modo 30 minutos a 6 horas, preferentemente 1 a 3 horas, a una temperatura en el intervalo de 40 a

100°C, preferentemente 50 a 90°C, a modo de ejemplo bajo reflujo. A continuación se puede purificar la mezcla de reacción en caso deseado, a modo de ejemplo mediante filtración y/o eliminación de componentes volátiles, a modo de ejemplo en vacío o mediante destilación.

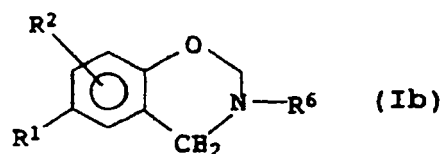
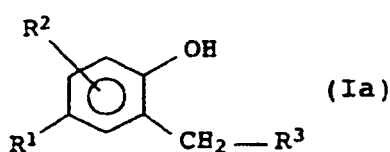
En otra forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención se dispone el producto de reacción obtenido en a), y en caso dado disolvente, y se calienta la mezcla a una temperatura en el intervalo de 40 a 100°C, preferentemente 50 a 90°C, a modo de ejemplo bajo reflujo del disolvente. A continuación se añade lentamente a esta temperatura, a modo de ejemplo durante un tiempo en el intervalo de 30 minutos a 6 horas, preferentemente de 2 horas a 5 horas, una cantidad aproximadamente equimolar, o bien 1,7 a 2,5 equivalentes, por ejemplo aproximadamente 2 equivalentes, de un amina, por ejemplo una tetra-alquilmetilendiamina con 1 a 4 átomos de carbono, en caso dado en un disolvente, y se deja reaccionar la mezcla de reacción otros 30 minutos a 4 horas, en especial 1 a 3 horas, a una temperatura en los intervalos citados anteriormente. En caso deseado, a continuación se puede purificar la mezcla de reacción, a modo de ejemplo mediante filtración y/o eliminación de los componentes volátiles en vacío, o mediante destilación.

Los disolventes apropiados para ambas formas de ejecución del paso c) descritas anteriormente son hidrocarburos, mezclas de hidrocarburos, éteres o alcoholes con un punto de ebullición., o bien intervalo de ebullición, en el intervalo de 40 a 100°C, en especial 50 a 90°C. En especial son apropiados tetrahidrofurano y dioxano.

En otra forma preferente de ejecución de la reacción del producto de reacción obtenido se dispone en primer lugar el poliisobutenfenol del paso a), y en caso dado disolvente. A continuación se añade lentamente, a modo de ejemplo mediante goteo, cantidades aproximadamente equimolares de una fuente de formaldehído y una amina secundaria, preferentemente una amina exclusivamente con una función amino secundaria, y en caso dado disolvente. A continuación se mezclan los componentes aún 20 minutos a 3 horas más, preferentemente 30 a 90 minutos, y se calienta la mezcla a continuación durante otros 30 minutos a 4 horas, preferentemente 1 hora a 3 horas, a una temperatura en el intervalo de 40 a 100°C, preferentemente 50 a 90°C. A continuación se puede purificar la mezcla de reacción, a modo de ejemplo mediante filtración y/o eliminación de los componentes volátiles en vacío, o mediante destilación. Como disolventes son apropiados en especial los disolventes citados en las formas de ejecución preferentes descritas anteriormente. Es preferente isopropanol.

En otra forma de ejecución preferente se disponen poliisobutenfenol y una cantidad aproximadamente equimolar de amina secundaria, de modo preferente con exclusivamente un grupo amino secundario, en disolvente. A continuación se añade lentamente una cantidad aproximadamente equimolar de una fuente de formaldehído. Preferentemente se calienta la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de 30 a 70, preferentemente 40 a 60°C, durante la adición de la fuente de formaldehído. A continuación se calienta la mezcla de reacción durante 1 a 6 horas, preferentemente 2 a 4 horas, a una temperatura en el intervalo de 80 a 130°C, preferentemente 90 a 120°C, y de modo especialmente preferente hasta reflujo del disolvente. En este caso se elimina preferentemente el agua de reacción formada por destilación. Como disolvente para esta forma de ejecución son apropiados en especial disolventes aromáticos, o sus mezclas con otros hidrocarburos de punto de ebullición elevado. Son especialmente apropiados xilenos y tolueno, y sus mezclas, es preferente tolueno.

Por regla general, conforme al procedimiento según la invención se obtiene una mezcla de aductos que comprende al menos un 40% en moles, frecuentemente al menos un 50% en moles, y de modo especialmente preferente al menos un 60% en moles, de compuestos de la fórmula Ia y/o Ib.

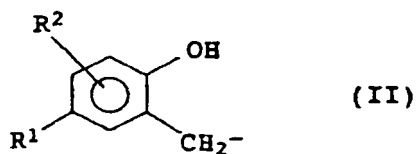


donde

R^1 representa un resto poliisobuteno enlazado en posición terminal,

R^2 representa H, alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, hidroxi, un resto polialquileno o $CH_2NR^4R^5$, presentando R^4 y R^5 los significados indicados a continuación, y

R^3 representa NR^4R^5 , donde R^4 y R^5 , independientemente entre sí, son seleccionados entre H, restos alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono y alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos y/o substituidos por heteroátomos, seleccionados entre N y O, y restos fenol de la fórmula II,



donde R^1 y R^2 están definidos como anteriormente;

con la condición de que R^4 y R^5 no representen simultáneamente H o restos fenol de la fórmula II;

R^4 y R^5 junto con el átomo de N al que están unidos, formen un ciclo de 5, 6 o 7 eslabones, que presenta uno o dos heteroátomos, seleccionados entre N y O, y pueda estar substituido con uno, dos o tres restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; y

R^6 representa un resto R^4 o R^5 diferente a H.

Los compuestos de la fórmula Ib (dihidrobenzoxazinas) se pueden formar en presencia de fuentes de formaldehído o equivalentes de formaldehído a partir de compuestos de la fórmula Ia, en los que R^4 o R^5 representa H.

Los significados preferentes de los restos R^1 a R^6 se derivan de los poliisobutenos, fenilos, fuentes de formaldehído, o bien equivalentes de formaldehído y aminas descritos anteriormente.

En el caso de aductos de Mannich de la fórmula Ia y/o Ib se trata preferentemente de poliisobutenfenol-aminas monomoleculares, que presentan solo una unidad poliisobutenfenol por molécula. Las poliisobutenfenolaminas oligómeras con dos, tres o más unidades de poliisobutenfenol por molécula, no se forman, o se forman solo en volumen reducido.

En muchos casos, conforme al procedimiento según la invención se obtiene una mezcla de aductos que contiene al menos un 40% en moles, frecuentemente al menos un 50% en moles, y de modo especialmente preferente al menos un 60% en moles de un compuesto, seleccionado entre compuestos de la fórmula Ia o Ib. Según las formas preferentes de ejecución del procedimiento según la invención se obtiene una mezcla de aductos de Mannich o aductos de Mannich homogéneos químicamente, que comprende al menos un 70, o al menos un 80% en moles de compuestos de la fórmula Ia y/o Ib.

En caso deseado, los productos obtenidos conforme al procedimiento según la invención se pueden purificar, por ejemplo por extracción, por destilación o por cromatografía en columna, en especial como se describe a continuación.

Otro objeto de la presente invención son también los aductos de Mannich de las fórmula Ia y Ib obtenidos conforme al procedimiento según la invención, en forma de sus sustancias puras.

En una forma de ejecución preferente, la mezcla de aductos está constituida al menos en un 40% en moles, en especial al menos un 50% en moles y de modo especialmente preferente al menos un 60% en moles de al menos un compuesto seleccionado entre los derivados N- o N,N-substituidos de N,N-bis(2-hidroxi-5-poliisobutenilbencil)amina (por ejemplo compuestos de la fórmula Ia, donde R^2 representa H, R^3 representa NR^4R^5 , donde R^4 representa un resto fenol de la fórmula II, cuyo resto R^2 representa igualmente H, y R^5 representa un resto diferente a H y restos fenol de la fórmula II), 2-aminometil-4-poliisobutenfenoles (por ejemplo compuestos de la fórmula Ia, donde R^2 representa H, R^3 representa NR^4R^5 , donde R^4 y R^5 representan restos diferentes a restos fenol de la fórmula II, y R^4 y R^5 no representan simultáneamente H), 2,6-bisaminometil-4-poliisobutenfenoles (por ejemplo compuestos de la fórmula Ia, donde R^2 representa $CH_2NR^4R^5$ en posición orto, y R^3 representa NR^4R^5 , donde R^4 y R^5 representan restos diferentes a restos fenol de la fórmula II, y R^4 y R^5 no representan simultáneamente H) y 3,4-dihidro-1,3-2H-benzoxazinas (por ejemplo compuestos de la fórmula Ib, donde R^2 representa H y R^6 representa restos R^4 o R^5 diferentes a H).

En otra forma de ejecución preferente, la mezcla de aductos contiene al menos un 40% en moles, en especial al menos un 50% en moles, y de modo especialmente preferente al menos un 60% en moles de derivados N-, o bien N,N-substituidos de 2-aminometil-4-poliisobutenfenol, por ejemplo compuestos de la fórmula Ia, donde R^2 representa H, R^3 representa NR^4R^5 , donde R^4 y R^5 representan restos diferentes a restos fenol de la fórmula II, y R^4 y R^5 no representan simultáneamente H y/o 3,4-dihidro-1,3-2H-benzoxazina (por ejemplo compuestos de la fórmula Ib, donde R^2 representa H y R^6 representa restos R^4 o R^5 diferentes a H). Estos se denominan aductos de mono-Mannich.

Según una forma de ejecución preferente, los aductos de Mannich obtenibles conforme al procedimiento según la invención no contienen, o contienen cantidades reducidas de productos de alquilado no transformados de modo subsiguiente a partir del paso a). Ya que la reacción de Mannich es una reacción de equilibrio, en el caso normal, el producto contiene una fracción restante de productos de alquilado del paso de reacción a). Habitualmente, la fracción de aductos de Mannich en poliisobutenilfenoles no transformados asciende a un 0 hasta un 20% en moles, en la mayor parte de los casos un 1 a un 15% en moles, en especial un 5 a un 10% en moles, referido a la cantidad total de mezcla de aductos obtenida. Un ajuste de la fracción deseada de poliisobutenilfenoles se puede efectuar a través del control de reacción de los pasos b) y c), o procedimientos de separación habituales. Un procedimiento de separación

ES 2 233 465 T3

preferente es la cromatografía en columna, descrita a continuación. No obstante, ya que una fracción restante de productos de alquilado no transformados de modo subsiguiente, de modo sorprendente, no interfiere, y frecuentemente es incluso ventajosa, en general se puede prescindir tanto de medidas de procedimiento costosas para una reacción lo más completa posible en los pasos b) y c), como también a otros pasos de separación.

Las mezclas de aductos de Mannich descritas anteriormente, en especial sus componentes nitrogenados, se pueden fraccionar mediante cromatografía en columna en fases estacionarias. El fraccionado se puede efectuar por medio de elución de una etapa o varias etapas. Los eluyentes apropiados son, a modo de ejemplo, hidrocarburos, alcoholes, cetonas, agua y mezclas de los mismos, a los que se pueden añadir, en caso dado, bases, por ejemplo aminas o álcalis. El fraccionado se puede efectuar ventajosamente mediante elución de varias etapas, preferentemente con al menos un hidrocarburo, y a continuación al menos una mezcla básica de alcohol-agua.

Como fases estacionarias entran en consideración especialmente óxidos, como son habituales en la cromatografía en columnas. Son preferentes óxidos ácidos, como óxido de aluminio ácido, y de modo especialmente preferente gel de sílice ácido. Preferentemente se emplea como mezcla básica de alcohol-agua una mezcla de

- a) un 75 a un 99,5% en peso, en especial un 85 a un 98% en peso, y de modo especialmente preferente un 90 a un 97% en peso de al menos un alcohol con 2 a 4 átomos de carbono, en especial etanol y/o isopropano, de modo especialmente preferente isopropanol,
- b) un 0,4 a un 24,4% en peso de agua, y
- c) un 0,1 a un 15% en peso, en especial un 0,5 a un 10% en peso, y de modo especialmente preferente un 1 a un 5% en peso de al menos una amina volátil a temperatura ambiente.

Las aminas apropiadas, volátiles a temperatura ambiente, son, a modo de ejemplo, amoníaco, mono-alquilaminas con 1 a 8 átomos de carbono, di-alquilaminas con 1 a 6 átomos de carbono y tri-alquilaminas con 1 a 4 átomos de carbono, en especial amoníaco, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, di-sec-butilamina, di-terc-butilamina, trimetilamina, trietilamina, diisopropiletilamina y triisopropilamina. Es especialmente preferente amoníaco.

Por regla general se lleva a cabo el fraccionado mediante cromatografía en columna, de modo que la mezcla de aductos se añade a una columna cargada con una fase estacionaria, y en caso dado acondicionada. En caso dado, en un primer paso se puede barrer a continuación la columna con la mezcla de aductos añadida con un disolvente apolar, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos. De este modo se pueden eluir, a modo de ejemplo, fracciones que no contienen amina. El fraccionado de la mezcla de aductos, en especial de los componentes que contienen amina, se efectúa mediante elución, preferentemente de varias etapas, con una mezcla de alcohol-agua, como se describe anteriormente. En este caso, la elución se puede efectuar tanto con una mezcla de alcohol-agua de composición constante o composición variable, por ejemplo mediante un gradiente de etapas de una o varias etapas, o gradientes continuos.

El procedimiento descrito anteriormente se puede emplear por una parte para la separación de componentes que no contienen aminas de la mezcla de aductos, y la subsiguiente recuperación de los componentes que contienen amina no fraccionados de la mezcla de aductos. Por otra parte, en caso dado se separan en primer lugar los componentes no nitrogenados de la mezcla de aductos, y a continuación se fraccionan los componentes nitrogenados. En el caso de rendimiento de separación apropiado de la columna empleada, en caso deseado se pueden fraccionar las mezclas de aductos hasta los compuestos aislados.

Conforme al procedimiento según la invención son obtenibles preferentemente mezclas de aductos con una polidispersividad en el intervalo de 1,05 a 3,5, en especial 1,1 a 2,5, y de modo especialmente preferente 1,1 a 1,9.

El ajuste de la polidispersividad deseada se puede conseguir mediante selección apropiada de las sustancias de empleo, selección de la estequiometría, selección de la temperatura y tiempo de reacción, así, como en caso dado, de la elaboración, en especial mediante técnicas de purificación habituales, como extracción y destilación, y en caso dado el fraccionado según la invención mediante cromatografía en columna.

Las medidas apropiadas, que favorecen la formación de mezclas de aductos con eficacia elevada y/o polidispersividad reducida, por separado o en combinación, son seleccionadas, a modo de ejemplo, entre

- empleo de poliisobutenos de polidispersividad reducida,
- empleo de poliisobutenos con fracciones de dobles enlaces terminales lo más elevadas posible,
- empleo de poliisobutenos en exceso en el alquilado de fenoles, en caso dado seguido de una subsiguiente separación del fenol no transformado,
- puesta en práctica de alquilado a una temperatura lo más reducida posible, pero que garantice una conversión completa, por ejemplo por encima de aproximadamente +5°C, y por debajo de aproximadamente +30°C,

ES 2 233 465 T3

- mantenimiento de una estequiometría apropiada; una proporción de fuente de formaldehído: amina:poliisobutenfenol de aproximadamente 1:1:1, o aproximadamente 1:2:1 (para la obtención de aductos de mono-Mannich) o 2:2:1 (para la obtención de aductos de bis-Mannich) o 2:1:1 (conduce a la formación de oxazinas en el caso de empleo de aminas primarias) o 2:1:2, empleándose en el último caso preferentemente una amina primaria (conduce a la obtención de bisarilmonoaminas),
- puesta en práctica de la reacción del producto de reacción obtenido según a), con un aducto de amina y formaldehído, o bien equivalente de formaldehído según c), en especial según las formas de ejecución preferentes descritas anteriormente,
- separación de los aductos que no contienen amina a partir de la mezcla mediante fraccionado por cromatografía en columna,
- fraccionado de los aductos que contienen amina de la mezcla mediante cromatografía en columna, preferentemente en fases ácidas estacionarias mediante elución con mezclas básicas de alcohol-agua.

Otro objeto de la invención es un aducto de Mannich, obtenible según un procedimiento como se describe anteriormente.

Del mismo modo, es objeto de la presente invención un aducto de Mannich, que contiene al menos un compuesto de la fórmula Ia y/o Ib.

También es objeto de la presente invención el empleo de al menos un aducto de Mannich definido anteriormente como aditivo detergente en composiciones de combustibles y lubricantes, en caso dado en combinación con otros aditivos de combustibles y lubricantes habituales, y en especial con los componentes adicionales descritos a continuación.

Como ejemplos de tales componentes adicionales se deben citar otros aditivos con acción detergente, o con acción inhibidora del desgaste de asiento de válvula, presentando éstos 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, seleccionada a partir de

- (a) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de carbono, teniendo propiedades básicas al menos un átomo de nitrógeno,
- (b) grupos nitro, en caso dado en combinación con grupos hidroxilo,
- (c) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas,
- (d) grupos carboxilo o sus sales metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas,
- (e) grupos ácido sulfónico o sus sales metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas,
- (f) agrupaciones polioxialquileo con 2 a 4 átomos de carbono, que están terminadas a través de grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, teniendo propiedades básicas al menos un átomo de nitrógeno, o mediante grupos carbamato,
- (g) grupos carboxilato,
- (h) agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido, y
- (i) agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich convencional con aldehídos y mono- o poliaminas.

Como ejemplos de los anteriores componentes aditivos con acción detergente o con acción inhibidora del desgaste de asiento de válvula se deben citar:

los aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (a) son preferentemente polialquienmono- o polialquienpoliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivo (es decir, con dobles enlaces predominantemente terminales -en la mayor parte de los casos en la posición β y γ) o convencionales (es decir, con dobles enlaces predominantemente en posición media) con $M_N = 300$ a 5.000, que no se obtuvieron conforme al procedimiento según la invención. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que se pueden obtener a partir de poliisobuteno, que puede contener hasta un 20% en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilado y aminado por reducción con amoníaco, monoaminas o poliaminas, como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, son conocidos especialmente por la EP-A 244 616. Sí en la obtención de aditivos de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces predominantemente en posición media (en la mayor parte de los casos en la posición β y γ), se ofrece la vía de obtención mediante clorado y subsiguiente aminado, o mediante oxidación del doble enlace con aire u ozono para dar el compuesto carbonílico o carboxílico, y subsiguiente aminado bajo condiciones reductoras (hidrogenantes). En este caso, para el aminado se pueden emplear las

ES 2 233 465 T3

mismas aminas que anteriormente para el aminado por reducción de poliisobuteno hidroformilado altamente reactivo. Se describen aditivos correspondientes a base de polipropeno especialmente en la WO-A 94/24231.

5 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (a) preferentes son los productos de hidrogenado 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, como se describen especialmente en la WO-A 97/03946.

10 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (a) preferentes son los compuestos obtenibles a partir de epóxidos de poliisobuteno mediante reacción con aminas y subsiguiente deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, como se describen especialmente en la DE-A 196 20 262.

15 Los aditivos que contienen grupos nitro, en caso dado en combinación con grupos hidroxilo, (b), son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos de grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno, o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen especialmente en la WO-A 96/03367 y la WO-A 96/03479. Estos productos de reacción constituyen generalmente mezclas de nitropoliisobutanos puros (por ejemplo α,β -dinitropoliisobutano) e hidroxinitropoliisobutano mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobutano).

20 Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (c) son especialmente productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles a partir de poliisobuteno que presenta dobles enlaces, de modo preferente predominantemente terminales, con $M_N = 300$ a 5.000, con amoniaco, mono- o poliaminas, como se describen especialmente en la EP-A 476 485.

25 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas (d) son preferentemente copolímeros de olefinas con 2 a 40 átomos de carbono, con anhídrido de ácido maléico con un peso molecular total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se han hecho reaccionar completa o parcialmente para dar las sales metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas, y un resto remanente de los grupos carboxilo se ha hecho reaccionar con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos especialmente por la EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para la inhibición del desgaste de asiento de válvula, y se pueden emplear como se describe en la WO-A 87/01126, ventajosamente en combinación con detergentes para combustibles habituales, como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

35 Los aditivos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas (e) son preferentemente sales metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas de un sulfosuccinato de alquilo, como se describe, en especial en la EP-A-639 632. Tales aditivos sirven principalmente para la inhibición del desgaste de asiento de válvula, y se pueden emplear, ventajosamente en combinación con detergentes para combustibles habituales, como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

40 Los aditivos que contienen agrupaciones polioxi-alquileo con 2 a 4 átomos de carbono (f) son preferentemente poliéteres o polieteraminas, que son obtenibles mediante reacción de alcanoles con 2 a 60 átomos de carbono, alcanodiolos con 6 a 30 átomos de carbono, mono- o di-alquilaminas con 2 a 30 átomos de carbono, alquilociclohexanoles con 1 a 30 átomos de carbono o alquilfenoles con 1 a 30 átomos de carbono, con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino, y, en el caso de polieteraminas, mediante subsiguiente aminado por reducción con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen, en especial, en la EP-A-310 875, la EP-A-356 725, la EP-A-700 985 y la US-A-4,877,416. En el caso de poliéteres, tales productos cumplen también propiedades de aceite soporte. Son ejemplos típicos a tal efecto tridecanol o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos, así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos, así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

50 Los aditivos que contienen grupos carboxilato (g) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en especial aquellos con una viscosidad mínima de 2 mPas a 100°C, como se describen, en especial, en la DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes, o bien polioles, son apropiados, sobre todo, representantes de cadena larga, a modo de ejemplo con 6 a 24 átomos de carbono. Los representantes típicos de ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitados de isooctanol, isononanol, isodecanol y de isotridecanol. Tales productos cumplen también propiedades de aceite lubricante.

60 Los aditivos que contienen agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (h) son preferentemente los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, que son obtenibles mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5.000 con anhídrido de ácido maleico por vía térmica, o través del poliisobuteno clorado. En este caso son de especial interés derivados con poliaminas alifáticas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Se describen tales aditivos para combustibles Otto en especial en la US-A-4,849,572.

65 Los aditivos que contienen agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich de fenoles substituidos con aldehídos y mono- o poliaminas (i) son preferentemente productos de reacción de fenoles poliisobutensubstituidos con formaldehído y mono- o poliaminas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentaamina o

ES 2 233 465 T3

dimetilamino-propilamina. Tales “bases de Mannich de poliisobuteno” se describen, en especial, en la EP-A 831 141.

Para la definición más exacta de los aditivos para combustibles Otto indicados por separado se hace referencia expresamente a las manifestaciones de los documentos del estado de la técnica citados anteriormente.

Como disolventes o diluyentes (en la puesta a disposición de paquetes de aditivos) entran en consideración hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo nafta disolvente.

Otros componentes aditivos habituales, que se pueden combinar con los aditivos según la invención, son, a modo de ejemplo, inhibidores de corrosión, como por ejemplo a base de sales amónicas de ácidos carboxílicos orgánicos, que tienen a la formación de película, o de compuestos aromáticos heterocíclicos, antioxidantes y estabilizadores, a modo de ejemplo a base de aminas, como p-fenilendiamina, diciclohexilamina o derivados de los mismos, o de fenoles, como 2,4-di-terc-butilfenol o ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropiónico, desemulsionantes, agentes antiestáticos, metalocenos, como ferroceno o tricarbonilo de metilciclopentadienilmanganeso, otros rectificadores del poder lubricante (aditivos lubricantes), como determinados ácidos grasos, alquenilsuccinatos, aminas grasas de bis (hidroxialquilo), hidroxiacetamidas o aceite de ricino, así como colorantes (marcadores). En caso dado, también se pueden añadir aminas para la reducción del valor de pH del combustible.

Como otros componentes habituales se pueden citar también aceites soporte. En este caso se deben citar, a modo de ejemplo, aceites soporte minerales (aceites básicos), en especial aquellos de la clase de viscosidad “Solvent Neutral (SN) 500 a 2.000”, aceites soporte sintéticos a base de polímeros de olefina con $M_N = 400$ a 1.800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado), de polialfaolefinas o poliolefinas internas, así como aceites soporte sintéticos a base de alcoholes alcoxilados de cadena larga o fenoles. Del mismo modo son apropiados como otros aditivos polialquenalcohol-polieteraminas, como se describen, a modo de ejemplo, en la DE-199 16 512.2.

Otro objeto de la presente invención son concentrados aditivos, en especial concentrados aditivos combustibles y concentrados aditivos lubricantes, de modo especialmente preferente concentrados aditivos combustibles, que contienen, además de componentes aditivos habituales de la anterior definición, al menos un aducto de Mannich según la invención en fracciones de un 0,1 a un 99,9% en peso, preferentemente un 0,5 a un 80% en peso, en especial un 1,0 a un 60% en peso, referido al peso total de concentrado.

Además son objeto de la presente invención composiciones de combustible, sobre todo composiciones de combustible Otto, que contienen los aductos de Mannich según la invención, en especial aductos de Mannich de la fórmula I, en cantidades eficaces. Por regla general se entiende por cantidades eficaces en composiciones de combustible 10 a 5.000 ppm en peso, y en especial 50 a 2.000 ppm en peso, referido a la cantidad total de composición combustible.

Del mismo modo, son objeto de la presente invención composiciones lubricantes, en especial composiciones lubricantes que contienen un 0,1 a un 10% en peso, en especial un 0,5 a un 5% en peso, referido a la cantidad total de composición lubricante, de aductos de Mannich según la invención, en especial aductos de Mannich de las fórmulas Ia y/o Ib.

Los aductos de Mannich que contienen poliisobutenfenol según la invención, en especial aductos de Mannich, que contienen poliisobutenfenol de la fórmula I, presentan una homogeneidad elevada, una distribución de peso molecular limitada y/o una fracción elevada en compuestos que contienen amina. Como se explica adicionalmente en la siguiente parte experimental, éstos muestran una extraordinaria acción como detergentes de combustible Otto para la limpieza de válvulas y el mantenimiento de válvulas. Además, éstos no presentan los inconvenientes, expuestos anteriormente, de las mezclas de polialquilfenol-aducto de Mannich conocidas por el estado de la técnica. Además, éstos muestran un comportamiento de viscosidad conveniente, en especial en frío, que previene problemas de formulación y aplicación, como por ejemplo bloqueo de válvulas.

Ejemplos

La caracterización de productos de alquilado y de aductos de Mannich se efectuó por medio de espectroscopía $^1\text{H-NMR}$. En el caso de aductos de Mannich se reproducen en parte solo los desplazamientos químicos (δ en ppm) de las señales características de protones de metileno del grupo aminometileno.

I. Obtención de poliisobutenfenoles

Ia. Alquilado con un poliisobuteno con $M_N = 550$

En un matraz de 4 litros de cuatro bocas se fundieron 404,3 g de fenol en una atmósfera de nitrógeno a 40 hasta 45°C. Se añadió gota a gota 191 g de aducto de BF_3 -dietiléter, y se enfrió a 10°C. Se añadieron gota a gota 1.100 g de poliisobuteno con $M_N = 550$, y una fracción de dimetilvinilideno de un 85%, disuelta en 1.000 ml de hexano, en el intervalo de 150 minutos a 5 hasta 10°C. En el intervalo de 4 horas se calentó a temperatura ambiente, y se agitó de

ES 2 233 465 T3

modo subsiguiente durante la noche. La reacción se concluyó mediante adición de 1.200 ml de disolución de amoníaco al 25%.

Se separó la fase orgánica, y después se lavó 8 veces con 500 ml de agua, se secó sobre NaSO_4 , y se eliminó el disolvente, así como cantidades de fenol reducidas en vacío: 1.236 g de aceite (poliisobutenfenol).

$^1\text{H-NMR}$: 7,2 ppm (doblete, 2H), 6,7 ppm (doblete, 2H), 4,8 ppm (singlete, 1H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singlete, 78H).

Esto corresponde a un M_N del resto alquilo de 550. En el intervalo de señales de 7,1-6,75 ppm se encuentran señales reducidas, que indican la formación de un 5 a un 10% de fenol 2- o 2,4-substituido.

Ib. Alquilado con un poliisobuteno con $M_N = 1.000$

En un matraz de 4 litros de cuatro bocas se fundieron 203,9 g de fenol en una atmósfera de nitrógeno a 40 hasta 45°C. Se añadió gota a gota 95,5 g de aducto de BF_3 -dietiléter, y se enfrió a 20 a 25°C. Se añadieron gota a gota 998 g de poliisobuteno con $M_N = 1.000$, y una fracción de dimetilvinilideno de un 85%, disuelta en 1.800 ml de hexano, en el intervalo de 3 horas a 20 hasta 25°C. Se agitó durante la noche de modo subsiguiente. A continuación se concluyó la reacción mediante adición de 500 ml de disolución de amoníaco al 25%. Se separó la fase orgánica, y después se lavó 7 veces con 500 ml de agua, se secó sobre NaSO_4 , y se eliminó el disolvente, así como cantidades de fenol reducidas en vacío: 1.060 g de aceite (poliisobutenfenol).

$^1\text{H-NMR}$: 7,2 ppm (doblete, 2H), 6,7 ppm (doblete, 2H), 4,8 ppm (singlete, ancho 1H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singlete, 165H).

Esto corresponde a un M_N del resto alquilo de 1.150. En el intervalo de 7,1 a 6,75 se encuentran señales reducidas, que indican que, además del producto principal (para-poliisobutenfenol) se ha producido un 5 a un 10% de fenol 2,4-substituido, lo que coincide con el aumento de peso molecular reducido hallado.

Ic.

En un matraz de 4 litros de cuatro bocas se fundieron 76,1 g de fenol en una atmósfera de nitrógeno a 40 hasta 45°C. Se añadió gota a gota 28,4 g de aducto de BF_3 -dietiléter, y se enfrió a 20 a 25°C. Se añadieron gota a gota 914,5 g de poliisobuteno con $M_N = 2.300$, y una fracción de dimetilvinilideno de un 85%, disuelta en 1.000 ml de hexano, en el intervalo de 3 horas a 20 hasta 30°C. Se agitó durante la noche de modo subsiguiente. A continuación se concluyó la reacción mediante adición de 500 ml de disolución de amoníaco al 25%. Se separó la fase orgánica, y después se lavó 7 veces con 500 ml de agua, se secó sobre NaSO_4 , y se eliminó el disolvente, así como cantidades de fenol reducidas en vacío: 912 g de aceite (poliisobutenfenol).

$^1\text{H-NMR}$: 7,2 ppm (doblete, 2H), 6,7 ppm (doblete, 2H), 4,8 ppm (singlete, ancho 1H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singlete, 330H).

Esto corresponde a un M_N del resto alquilo de 2.310.

II. Reacción de poliisobutenfenoles para dar aductos de Mannich

Ia.

En un matraz de 4 litros de cuatro bocas con separador de agua se dispusieron 320 g de PIB-fenol del ejemplo Ia, en 200 ml de tolueno. Se añadió 43,9 g de morfolina, y se añadió gota a gota a 50°C 40,9 g de disolución de formalina al 37% bajo nitrógeno como gas de protección. Después se calentó la mezcla de reacción hasta reflujo de disolvente, y se separó de la circulación (se eliminó por destilación) agua durante 3 horas. Se filtró la disolución y se eliminó el disolvente en vacío: 325 g de aceite (aducto de Mannich).

$^1\text{H-NMR}$: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H), 3,8 ppm (4 Multiplete, 4H), 3,7 ppm (singlete, 2H), 2,5 ppm (singlete, ancho 4H), 1,75 ppm (singlete 2H), 1,5-0,5 ppm (singlete, 135H).

Iib.

Un matraz de 1 litro de cuatro bocas con separador de agua se dispusieron 260 g de poliisobutenfenol del ejemplo Ia. A continuación se añadió gota a gota 12,6 g de paraformaldehído y 74,8 g de di[3-(dimetilamino)-n-propil]amina en 100 ml de isopropanol, aumentando la temperatura de la mezcla de reacción a 38°C. Se agitó la mezcla de reacción 1 hora, y a continuación se calentó la mezcla de reacción durante 2 horas bajo reflujo. Se filtró la disolución de reacción, y se eliminó el disolvente en vacío: 332 g de aceite (aducto de Mannich).

$^1\text{H-NMR}$: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,6 ppm (doblete, 1H), 3,7 ppm (singlete, 1,5H), 3,7-3,2 ppm (3 singlete, 0,5H), 2,5 ppm (triplete, 4H), 2,2 ppm (triplete, 4H), 2,1 ppm

ES 2 233 465 T3

(singlete, 12H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,7 ppm (multiplete, 4H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 78H).

Estas integrales corresponden a un peso molecular M_N del resto alquilo de 546.

5 IIc.

En un matraz de 500 ml de cuatro bocas se dispusieron 7,5 ml de disolución de formalina al 37% en 30 ml de tetrahidrofurano. A continuación se añadió 3-(dimetilamino)-n-propilamina a una temperatura entre 20 y 25°C. Se calentó 30 minutos más a esta temperatura, y a continuación se añadieron 120 g de poliisobutenfenol del ejemplo Ia.
10 A continuación se calentó la mezcla de reacción 2 horas bajo reflujo. Se filtró la disolución de reacción obtenida, y se eliminó el disolvente en vacío: 116 g de aceite (aducto de Mannich).

$^1\text{H-NMR}$: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,6 ppm (doblete, 1H), 3,9 ppm (singlete, 2H), 2,5 ppm (triplete, 2H), 2,2 ppm (triplete, 2H), 2,1 ppm (singlete, 4,5H), 1,75 ppm (singlete, 15 2H), 1,7 ppm (multiplete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 141H).

IId.

En un matraz de 500 ml de cuatro bocas se dispusieron 105 g de poliisobutenfenol del ejemplo Ib en 50 ml de tetrahidrofurano. Se calentó la mezcla bajo reflujo (175 a 80°C), y se añadió gota a gota en el intervalo de 4 horas 20,4 g de tetrametilmetilendiamina en 75 ml de tetrahidrofurano, y se calentó 2 horas más bajo reflujo. Se filtró la disolución, y se eliminó el disolvente en vacío: 105 g de aceite (aducto de Mannich).

$^1\text{H-NMR}$: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H), 25 3,6 ppm (singlete, 2H), 2,25 ppm (singlete, 6H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 2,2 ppm (triplete, 4H), 2,1 ppm (singlete, 12H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 141H).

Estos datos espectroscópicos corresponden a un M_N del resto alquilo de 987.

30 IIe.

En un matraz de 0,5 litros de cuatro bocas, provisto de un separador de agua, se dispusieron 119,4 g de poliisobutenfenol del ejemplo Ic y 100 ml de tolueno. Se añadió 4,8 g de morfolina, y se añadió gota a gota 4,5 g de disolución de formalina al 37% bajo nitrógeno como gas de protección. A continuación se calentó hasta reflujo, y se eliminó de la circulación (se eliminó por destilación) agua durante 3 horas a reflujo intensivo. A continuación se filtró la disolución y se eliminó el disolvente en vacío: 106 g de aceite (aducto de Mannich).

$^1\text{H-NMR}$: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H), 3,8 ppm (multiplete, 4H), 3,7 (multiplete, 2H), 2,5 ppm (singlete, 4H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 40 325H).

IIf.

En un matraz de 1 litro de cuatro bocas con separador de agua se dispusieron 350 g de PIB-fenol del ejemplo Ib 45 y 16 g de dimetilamina (40 ml de disolución acuosa al 40%) en 200 ml de tolueno. Se añadió gota a gota a 20 - 30°C 29 ml de disolución acuosa de formaldehído al 37%, y se calentó a reflujo. Ahora se eliminó agua de la circulación durante 3 horas. Se filtró la disolución, y se extrajo el disolvente en vacío: 355 g de aceite.

$^1\text{H-NMR}$: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H); 50 3,65 ppm (singlete, 2H), 2,1 ppm (singlete, 6H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 138H).

IIg.

En un matraz de 1 litro de cuatro bocas se dispusieron 151,7 g de terc-butilamina, y se enfriaron a 20,4°C en el baño 55 de hielo. En el intervalo de 30 minutos se añadieron gota a gota 177,7 g de disolución de formaldehído al 37% a una temperatura en el intervalo de 20,5 a 24,9°C. Después se introdujeron 50 g de pastillas de KOH, y se separó la capa de aceite producida. El aceite se trató de nuevo con 50 g de pastillas de KOH, se separó y se filtro. Se obtuvieron 145 g de un aceite claro (N-terc-butilmetilenimina, que contenía, según $^1\text{H-NMR}$, un 20% de N,N',N''-tri-terc-butilhexahidro-60 triazina-1,3,5).

$^1\text{H-NMR}$ de terc-butilmetilenimina: 7,25 ppm (cuadruplete, 2H), 1,2 ppm (singlete, 9H),

$^1\text{H-NMR}$ de N,N',N''-tri-terc-butilhexahidrotiazina-1,3,5: 3,5 ppm (singlete, 6H), 1,15 ppm (singlete, 27H).

65 En un matraz de 250 ml de cuatro bocas se dispusieron 108 g de PIB-fenol del ejemplo Ib, y se añadieron gota a gota 9,5 g de terc-butilmetilenimina a 25°C. Se agitó 3 horas a 40°C, se absorbió con 100 ml de hexano, y se lavó 3 veces con metanol. Se extrajeron los disolventes a 100°C y 20 mbar: 90 gramos de aceite.

ES 2 233 465 T3

¹H-NMR: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H), 3,95 ppm (singlete, 2H), 1,75 ppm (singlete 2H), 1,2 ppm (singlete, 9H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 138H).

Ih.

En un matraz de 1 litro de cuatro bocas se dispusieron 153 g de N,N-dimetilaminopropilamina, y se enfriaron a 20,4°C en baño de hielo. En el intervalo de 30 minutos se añadieron gota a gota 130 g de disolución del formaldehído al 37% a una temperatura en el intervalo de 20 a 25°C. A continuación se introdujeron 50 g de pastillas de KOH, y se separó la capa de aceite producida. El aceite se trató de nuevo con 50 g de pastillas de KOH, se separó y se filtró. Se obtuvieron 145 g de un aceite claro (N,N',N''-tris (N,N-dimetilaminopropil)hexahidrotiazina-1,3,5).

¹H-NMR de N,N',N''-tris(N,N-dimetilaminopropil)hexahidrotiazina-1,3,5: 3,3 ppm (singlete, 6H), 2,4 ppm (triplete, 6H), 2,25 ppm (triplete, 6H), 2,2 ppm (singlete, 18H), 1,6 ppm (multiplete, 6H)..

En un matraz de 250 ml de cuatro bocas se dispusieron 110 g de PIB-fenol del ejemplo Ib y 11,5 g de N,N',N''-tris (dimetilaminopropil)hexahidrotiazina-1,3,5 a 25°C. Se agitó 3 horas a 80°C, se absorbió con 100 ml de hexano, y se lavó 3 veces con agua, y se secó con Na₂SO₄. El disolvente se extrajo a 100°C y 20 mbar: 95 g de aceite.

¹H-NMR: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H), 3,9 ppm (singlete, 2H), 2,4 ppm (triplete, 2H), 2,25 ppm (triplete, 2H), 2,2 ppm (singlete, 6H), 1,75 ppm (singlete, 2H); 1,2 ppm (singlete, 9H), 1,6 ppm (multiplete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 138H).

Análogamente a la prescripción de obtención del ejemplo Ila se obtuvieron los aductos de Mannich de la siguiente tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1.

Ejemplo N°	M _n Resto poliisobuteno	Amina	PIB-fenol ¹⁾	Amina [mol]	Formaldehído [mol]	Rendimiento [g]	Protones de aminometileno δ [ppm]
1	2.300	DMAPA ³⁾	0,05	0,055	0,055	115	3,9
2	2.300	NMPIP ⁴⁾	0,05	0,11	0,11	109	3,7
3	2.300	Morfolina	0,05	0,055	0,055	106	3,7
4 ¹⁾	550	DEOHA ⁵⁾	0,167	0,33	0,35	136	3,7
5	750	DMAPA	0,27	0,29	0,29	254	3,9
6	1.300	DMA ⁶⁾	0,26	0,34	0,32	360	3,6
7	250	DETA ⁷⁾	0,43	1,03	0,95	260	3,9 + 3,75
8	550	DMA	0,39	0,5	0,47	266	3,6
9	700	DMA	0,44	0,57	0,53	369	3,6
10	1.000	DEA ⁸⁾	0,1	0,12	0,12	112	3,72 + 3,64
11	1.000	DPA ⁹⁾	0,1	0,12	0,12	113	3,77
12 ²⁾	1.000	DMA	0,1	0,13	0,13	116	3,55
13 ²⁾	1.000	DEA	0,084	0,11	0,11	89	3,68
14 ²⁾	1.000	DPA	0,073	0,1	0,1	84	3,7
15	1.000	TMPDA ¹⁰⁾	0,1	0,15	0,13	119	3,67
16 ¹⁾	1.000	DEOHA	0,1	0,12	0,11	115	3,8
17 ¹⁾	1.000	DEOHA	0,1	0,24	0,3	118	3,75

Ejemplo N°	M _n Resto poliisobutenilo	Amina	PIB-fenol ¹⁾	Amina [mol]	Formaldehído [mol]	Rendimiento [g]	Protones de aminometileno δ [ppm]
18	700	DEOHA	0,43	0,47	0,47	366	3,6
19 ¹⁾	224	DEOHA	0,25	0,8	0,9	166	3,7
20 ¹⁾	224	DEOHA	0,25	0,27	0,3	106	3,75
21 ¹⁾	2.300	DEOHA	0,025	0,027	0,03	64	3,75
22 ¹⁾	2.300	DEOHA	0,025	0,08	0,09	69	3,7

¹⁾ En lugar de disolución de formaldehído al 37 % se empleó paraformaldehído.

²⁾ En lugar de disolución de formaldehído al 37 % se empleó 2-metil-4-poliisobutenilfenol.

³⁾ 3-(Dimetilamino)-n-propilamina.

⁴⁾ N-Metilpiperazina.

⁵⁾ Dietanolamina.

⁶⁾ Dimetilamina.

⁷⁾ Dietilentriammina.

⁸⁾ Dietilamina.

⁹⁾ Dipropilamina.

¹⁰⁾ Trimetilpropilendiamina.

¹¹⁾ Poliisobutenilfenol.

III. *Control de las propiedades técnicas de aplicación*

A continuación se empleó respectivamente aceite de referencia RL 189/5 como lubricante.

IIIa.

En un motor Opel Kadett se sometió a ensayo la limpieza de válvula de entrada según CEC F-05-A-93. A tal efecto se empleó un combustible básico Eurosuper, comercial según EN 228, al que no se añadió ningún aditivo combustible (ejemplo comparativo 1), o se añadió aditivos combustibles no correspondientes a la invención, a base de aductos de Mannich (ejemplo comparativo 2) o un aducto de Mannich que contenía poliisobutenfenol según la invención (ejemplo 1).

El aditivo combustible del ejemplo comparativo 2, no correspondiente a la invención, se obtuvo según el ejemplo comparativo 2 de la EP-A-0 831 141.

El aducto de Mannich del ejemplo B1, que contenía, poliisobutenfenol según la invención, se obtuvo según Ia y IIc.

El aducto de Mannich del ejemplo B2, que contenía, poliisobutenfenol según la invención, se obtuvo según Ib y IIc.

Los parámetros más importantes, la dosificación y los resultados técnicos de aplicación se reúnen en la tabla 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2.

	M _N ¹⁾	Amina	Dosificación [mg/kg]	Depósitos de válvula [mg/válvula]				Valor medio ²⁾
				1	2	3	4	
VB1	-	-		450	188	316	366	330
VB2	1.000	EDA ³⁾	400	9	127	7	193	84
B1	550	DMA PA ⁴⁾	400	0	11	0	0	0,25
B2	1.000	DMA ⁵⁾	300	0	0	0	0	0

¹⁾ Peso molecular promedio en número de resto poliisobutenilo.

²⁾ Valor medio de depósitos de las cuatro válvulas.

³⁾ Etilendiamina.

⁴⁾ 3-(Dimetilamino)-n-propilamina.

⁵⁾ Dimetilamina.

IIIb.

En un motor Opel Kadett se sometió a ensayo la limpieza de válvula de entrada según CEC F-04-A-87. A tal efecto se empleó un combustible básico Eurosuper, comercial según EN 228, al que no se añadió ningún aditivo combustible (ejemplo comparativo 3), un aditivo combustible no correspondiente a la invención a base de una poliisobutenilamina, obtenible mediante hidroformilado y subsiguiente aminado por reducción de un poliisobuteno (ejemplo comparativo 4), o aductos de Mannich que contenían poliisobutenfenol según la invención (ejemplos 3 y 4). El aditivo se empleó como disolución al 50% en peso en una parafina con 10 a 13 átomos de carbono.

Algunos parámetros de los aditivos empleados, la dosificación y los resultados técnicos de aplicación, se reúnen en la tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo N°	M _n ¹⁾	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD ²⁾ [mg/válvula]
VB3	-	-	300	442
VB4	1.000	NH ₃	300	75
3	1.000	DMAPA ³⁾	300	3
4	1.000	DMA ⁴⁾	300	2

¹⁾ Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

²⁾ IVD = intake valve deposits; valor medio de los depósitos de todas las válvulas;

³⁾ 3-(Dimetilamino)-n-propilamina.

⁴⁾ Dimetilamina.

IIIc.

En un motor Mercedes Benz M 102 E se sometió a ensayo la limpieza de la válvula de entrada según el método CEC F-05-A-93. A tal efecto se empleó un combustible básico Eurosuper comercial según EN 228, que no contenía aditivo combustible (ejemplo comparativo 5), o contenía una mezcla de aditivos combustibles constituida por un 41% en peso de un aceite soporte sintético (a base de un alcohol graso polibutoxilado) y un 59% en peso de un aducto de Mannich no correspondiente a la invención (ejemplo comparativo 6) o que contenía poliisobutenfenol según la invención (ejemplo 5). Los aductos de Mannich se emplearon como disolución al 50% en peso en una parafina con 10 a 13 átomos de carbono.

Como aditivo combustible no correspondiente a la invención se empleó un aducto de Mannich que contenía poliisobutenilfenol a base de un poliisobuteno convencional, fenol y dimetilaminopropilamina.

Los parámetros esenciales, la dosificación y los resultados técnicos de aplicación se reúnen en la tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo N°	M _n ¹⁾	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD ²⁾ [mg/válvula]
VB5	-	-	600	298
VB6	1.000	DMAPA ³⁾	600	194
5	1.000	DMAPA	600	53

¹⁾ Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

²⁾ IVD = intake valve deposits; valor medio de los depósitos de todas las válvulas;

³⁾ 3-(Dimetilamino)-n-propilamina.

IIId.

En un motor Mercedes Benz M 102 E se sometió a ensayo la limpieza de la válvula de entrada según el método CEC F-05-A-93. A tal efecto se empleó un combustible básico Eurosuper comercial según EN 228, que no contenía aditivo combustible (ejemplo comparativo 7), o contenía una mezcla de aditivos combustibles constituida por un 40%

ES 2 233 465 T3

en peso de un aceite soporte sintético (a base de un alcohol graso polibutoxilado) y un 60% en peso de un aducto de Mannich no correspondiente a la invención (ejemplo comparativo 8) o que contenía poliisobutenfenol según la invención (ejemplos 6 a 12). Los aductos de Mannich se emplearon como disolución al 50% en peso en una parafina con 10 a 13 átomos de carbono.

Como aditivo combustible no correspondiente a la invención se empleó una poliisobutenilamina, obtenible mediante hidroformilado y subsiguiente aminado por reducción de un poliisobuteno.

Los parámetros esenciales, la dosificación y los resultados técnicos de aplicación se reúnen en la tabla 5.

TABLA 5

Ejemplo N°	M _n ¹⁾	Contenido en eductos [% en peso]	Contenido en derivado de bis(aminometilo) [% en peso]	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD ²⁾ [mg/válvula]
VB7	-	-	-	-	400	277
VB8	1.000	-	-	NH ₃	400	27
6	1.000	4	2	DMA ³⁾	400	8
7	1.000	1	3	DMA	400	13
8	1.000	9	0	DMA	400	1
9	1.000	0	24	DMA	400	16
10	1.000	-	-	DPA ⁴⁾	400	9
11	1.000	-	-	DEA ⁵⁾	400	10
12 ⁶⁾	1.000	-	-	DMA	400	14

¹⁾ Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

²⁾ IVD = intake valve deposits; valor medio de los depósitos de todas las válvulas;

³⁾ Dimetilamina.

⁴⁾ Dipropilamina.

⁵⁾ Dietilamina.

⁶⁾ Para el aminoalquilado se empleó cresol en lugar de fenol.

IIIe.

En un motor Mercedes Benz M 102 E se sometió a ensayo la limpieza de la válvula de entrada según el método CEC F-05-A-93. A tal efecto se empleó un combustible básico Eurosuper comercial según EN 228, que no contenía aditivo combustible (ejemplo comparativo 9), o contenía una mezcla de aditivos combustibles constituida por un 40% en peso de un aceite soporte sintético (a base de un alcohol graso propoxilado) y un 60% en peso de un aditivo combustible no correspondiente a la invención (ejemplo comparativo 10) o de un aducto de Mannich que contenía poliisobutenfenol según la invención (ejemplo 13). Los aditivos combustibles se emplearon como disolución al 50% en peso en una parafina con 10 a 13 átomos de carbono.

Como aditivo combustible no correspondiente a la invención se empleó una poliisobutenilamina, obtenible mediante hidroformilado y subsiguiente aminado por reducción de un poliisobuteno.

Los parámetros esenciales, la dosificación, y los resultados técnicos de aplicación se reproducen en la tabla 6.

TABLA 6

Ejemplo N°	M _n ¹⁾	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD ²⁾ [mg/válvula]
VB9	-	-	325	304
VB10	1.000	NH ₃	325	5
13	1.000	DMA	325	3

¹⁾ Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

²⁾ IVD = intake valve deposits; valor medio de los depósitos de todas las válvulas;

³⁾ Dimetilamina.

REIVINDICACIONES

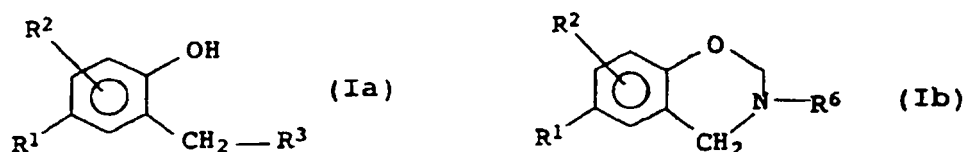
1. Procedimiento para la obtención de aductos de Mannich que contienen poliisobutenfenol mediante

- a) alquilado de un fenol con poliisobuteno altamente reactivo, que presenta una fracción en dobles enlaces vinílicos de más de un 70% en moles, y un peso molecular promedio en número de 300 a 3.000, a una temperatura por debajo de aproximadamente 50°C en presencia de un catalizador de alquilado;
- b) reacción del producto de reacción a partir de a) con formaldehído, un oligómero o un polímero de formaldehído, y al menos una amina, que presenta al menos una función amino secundaria, y no presenta función amino primaria, o
- c) reacción del producto de reacción a partir de a) con al menos un aducto de al menos una amina, que presenta al menos una función amino secundaria o primaria, y formaldehído, un oligómero de formaldehído, un polímero de formaldehído o un equivalente de formaldehído.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, empleándose como amina 3-(dimetilamino)-n-propilamina, di[3-(dimetilamino)-n-propil]amina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina o morfolina.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, empleándose como aducto en el paso c) un amina de formaldehído con una amina secundaria, seleccionado entre di-alquilaminas con 1 a 8 átomos de carbono, cuyos grupos alquilo pueden estar substituidos por un grupo N(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)₂, y aminas cíclicas, que presentan 4 a 6 carbonos, y cuyo ciclo puede estar interrumpido por O y/o N-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, obteniéndose una mezcla de aductos que comprende al menos un 40% en moles de compuestos de la fórmula Ia y/o Ib,

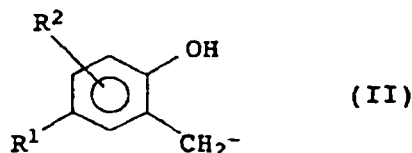


donde

R¹ representa un resto poliisobuteno enlazado en posición terminal,

R² representa H, alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, hidroxil, un resto polialquilenil o CH₂NR⁴R⁵, presentando R⁴ y R⁵ los significados indicados a continuación, y

R³ representa NR⁴R⁵, donde R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, son seleccionados entre H, restos alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono y alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos y/o substituidos por heteroátomos, seleccionados entre N y O, y restos fenol de la fórmula II,



donde R¹ y R² están definidos como anteriormente;

con la condición de que R⁴ y R⁵ no representen simultáneamente H o restos fenol de la fórmula II;

R⁴ y R⁵ junto con el átomo de N al que están unidos, formen un ciclo de 5, 6 o 7 eslabones, que presenta uno o dos heteroátomos, seleccionados entre N y O, y pueda estar substituido con uno, dos o tres restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; y

R⁶ representa un resto R⁴ o R⁵ diferente a H.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, obteniéndose un aducto de Mannich, con una polidispersividad en el intervalo de 1,1 a 3,5.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, empleándose en el paso c) un aducto que se obtiene a partir de al menos una amina y formaldehído, un oligómero de formaldehído, un polímero de formaldehído o un equivalente de formaldehído mediante reacción de al menos 15 minutos de ambos reactivos a una temperatura por encima de +15°C.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, fraccionándose la mezcla de reacción de b) o c) mediante cromatografía en columna en una fase ácida estacionaria mediante elución de varias etapas con

- al menos un hidrocarburo, y a continuación

- al menos una mezcla básica de alcohol-agua.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, empleándose como mezcla básica de alcohol-agua una mezcla constituida por

a) un 75 a un 99,5% en peso de al menos un alcohol con 2 a 4 átomos de carbono,

b) un 0,4 a un 24,4% en peso de agua, y

c) un 0,1 a un 15% en peso de al menos una amina volátil a temperatura ambiente.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, obteniéndose una mezcla de aductos que contiene un 0 a un 20% en moles, preferentemente un 1 a un 15% en moles de poliisobutenilfenoles no transformados adicionalmente a partir del paso de reacción a).

10. Aducto de Mannich, obtenible mediante

a) alquilado de un fenol con poliisobuteno altamente reactivo, que presenta una fracción en dobles enlaces vinílicos de más de un 70% en moles, y un peso molecular promedio en número de 300 a 3.000, a una temperatura por debajo de aproximadamente 50°C en presencia de un catalizador de alquilado;

b) reacción del producto de reacción a partir de a) con formaldehído, un oligómero o un polímero de formaldehído, y al menos una amina, que presenta al menos una función amino secundaria, y no presenta función amino primaria.

11. Empleo de un aducto de Mannich según la reivindicación 10 como aditivo detergente en composiciones de combustibles y lubricantes.

12. Concentrado de aditivos que contiene, además de componentes aditivos habituales, al menos un aducto de Mannich según la reivindicación 10 en cantidades de un 0,1 a un 99,9% en peso, preferentemente un 0,5 a un 80% en peso.

13. Composición de combustible que contiene una cantidad principal de un combustible de hidrocarburo líquido, así como una cantidad activa como detergente de al menos un aducto según la reivindicación 10.

14. Composición de lubricante, que contiene una cantidad principal de un lubricante líquido, semisólido o sólido, así como una cantidad activa como detergente de al menos un aducto según la reivindicación 10.

15. Empleo de una composición de combustible según la reivindicación 13, como combustible Otto- o Diesel.