

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



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

51 Int. Cl.:

**C08F 8/32** (2006.01)

**C10L 1/22** (2006.01)

**C10M 159/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2000 PCT/EP2000/09746**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2001 WO01025294**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2000 E 00971319 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **22.11.2017 EP 1226188**

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

30 Prioridad:

**06.10.1999 DE 19948111**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**23.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LANGE, ARNO;  
RATH, HANS, PETER;  
POSSELT, DIETMAR;  
TRÖTSCH-SCHALLER, IRENE y  
WALTER, MARC**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

## 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.

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.

10 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.

15 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. Hasserodt, página 223, editorial G. Thieme, Stuttgart 1978).

20 Juegan un papel sorprendente para tales aditivos de combustibles los compuestos hidroxiaromáticos de polialquileno 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.

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

25 Debido a la compleja composición de las mezclas, frecuentemente se observa una coloración oscura y un olor intenso, 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 polialquileno 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.

30 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.

35 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 BF<sub>3</sub> 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.

45 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 de vinilideno 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  $\text{HNR}^4\text{R}^5$ , que presenta al menos una función amino secundaria, y no presenta función amino primaria, o en el que los radicales  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  representan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

con excepción de un procedimiento, en el cual en la etapa a) se procede de la siguiente manera:

Se funde fenol (203.2 g, 2.16 mol) a 40 °C y se añade en un matraz de fondo redondo de 5 litros a bortrifluorideterato (73.5 ml, 0.60 mol). Se disuelve en hexano (1863 ml) un poliisobuteno con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 950 y un contenido de metilvinilideno de aproximadamente 82 % (1040 g, 1.09 mol) y se añade la solución al matraz que contiene fenol mediante un embudo de goteo con compensación de presión, en un periodo de 3 horas con una velocidad tal que la temperatura de la mezcla de reacción es de 22 a 27 °C. Se agita la solución por otras 16 horas a temperatura ambiente, antes de agregar amoníaco (400 ml de una solución acuosa al 30 % en peso, 2.88 mol). Se añade agua (1000 ml) y se agita la mezcla. Se separa la solución en un embudo de separación de 5 litros, en una fase orgánica y una fase acuosa. Se realiza extracción a la fase acuosa con hexano. Se realizan cuatro extracciones con en cada caso 500 ml de hexano. Se combinan las fases orgánicas de las cuatro etapas de extracción y se secan durante la noche mediante  $\text{MgSO}_4$  y entonces se filtra a través de una capa de Celite de 12 mm. Se elimina el solvente del filtrado a 80 °C/23" de Hg, en el evaporador rotativo;

y en el cual la amina es dimetilamina, N-metil-etilamina o dibutilamina.

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 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. 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. 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.

- 5 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 sustituido, o fenoles mono- o disustituidos. El hidroxicompuesto aromático empleado para el alquilado 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 polialquileno, en especial restos polialquileno 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 alquilsubstituidos 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.

- 20 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 alcanoles 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.
- 25 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.
- 30 Los catalizadores de alquilado apropiados son conocidos por el especialista. A modo de ejemplo, son apropiados ácidos próticos, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y ácido sulfónicos orgánicos, por ejemplo ácido trifluorometanosulfónico, 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 alcanoles 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.

- 50 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 hidroxil del fenol.

El producto de alquilado empleado para la reacción sucesiva en el paso b) no contiene preferentemente, o contiene solo cantidades reducidas de fenoles no transformados.

- 5 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 que 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 el paso b) contiene 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.

10

El producto de reacción obtenido en a) reacciona 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.

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

- 15 Las fuentes de formaldehído apropiadas para la reacción según b) 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.

- 20 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<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, representando uno de los restos R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> 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<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, seleccionándose los restos R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> entre substituyentes diferentes a hidrógeno. Sí 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.

- 25 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.

- 30 Son compuestos preferidos de la fórmula HNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina. Son compuestos particularmente preferidos de la fórmula HNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> dimetilamina, dietilamina und di-n-propilamina.

- 40 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.

- 45 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.

- 50 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.

55

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 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  
10 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

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.

25 En la reacción de Mannich llevada a cabo en b) 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).

30 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.

35 Por medio del modo de proceder descrito anteriormente en b) 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 iminas, aminales o semiaminales en exceso doble a triple, y en caso dado se prolonga el tiempo de reacción.

40 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, 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.  
45

50 En otra forma de ejecución preferente se disponen poliisobutenfenol y una cantidad aproximadamente equimolar de amina secundaria, 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.  
55

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.

5 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 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 el paso b), como también a otros pasos de separación.

10 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

25 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

30 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, amoniaco, 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 amoniaco, 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 amoniaco.

40 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.

45 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.

55 El ajuste de la polidispersividad deseada se puede conseguir mediante selección apropiada de las substancias 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,
- 5 - 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,
- mantenimiento de una estequiometría apropiada; una proporción de fuente de formaldehído: amina:poliisobutenofenol 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),
- 10 - separación de los aductos que no contienen amina a partir de la mezcla mediante fraccionado por cromatografía en columna,
- 15 - 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.

Los aductos de Mannich definidos anteriormente son adecuados 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 (MN) de 85 a 20.000, y al menos una agrupación polar, seleccionada a partir de

- 25 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,
- 30 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,
- 35 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:

- 40 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  $\beta$  y  $\gamma$ ) 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
- 45 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  $\beta$  y  $\gamma$ ), se ofrece la vía de

- 5 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 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.
- 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  $\alpha,\beta$ -dinitropoliisobutano) e hidroxinitropoliisobutano mixtos (por ejemplo  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -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  $MN = 300$  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.
- 30 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.
- 35 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 alcoholes 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.
- 40
- 45 Los aditivos que contienen grupos carboxilato (g) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcoholes 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 trimelitatos de isoocanol, isononanol, isodecanol y de isotridecanol. Tales productos cumplen también propiedades de aceite lubricante.
- 50
- 55 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  $Mn = 300$  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.

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 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.

- 10 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, dicitlohexilamina o derivados de los mismos, o de fenoles, como 2,4-di-terc-butilfenol o ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropiónico, desmulsionantes, agentes antiestáticos, metalocenos como concentrados aditivos, en especial concentrados aditivos combustibles y concentrados aditivos lubricantes, de modo especialmente preferente concentrados aditivos combustibles a base de los aductos de Mannich fabricados de acuerdo con la invención 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.

Las composiciones de combustible, sobre todo composiciones de combustible Otto, 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.

- 25 Las composiciones lubricantes a base de los aductos de Mannich preparados de acuerdo con la invención, contienen de modo preferido 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, Los aductos de Mannich que contienen poliisobutenfenol preparado según la invención, 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.

### 35 Ejemplos.

La caracterización de productos de alquilado y de aductos de Mannich se efectuó por medio de espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN. En el caso de aductos de Mannich se reproducen en parte solo los desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de las señales características de protones de metileno del grupo aminometileno.

#### I. Obtención de poliisobutenfenoles.

##### 40 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<sub>3</sub>-diéter, 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 modo subsiguiente durante la noche. La reacción se concluyó mediante adición de 1.200 ml de disolución de amoniaco al 25 %.

Se separó la fase orgánica, y después se lavó 8 veces con 500 ml de agua, se secó sobre NaSO<sub>4</sub>, y se eliminó el disolvente, así como cantidades de fenol reducidas en vacío: 1.236 g de aceite (poliisobutenfenol).

- 50 <sup>1</sup>H-RMN: 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<sub>3</sub>-dietiléter, y se enfrió a 20 a 25°C. Se añadieron gota a gota 998 g de poliisobuteno con MN = 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<sub>4</sub>, y se eliminó el disolvente, así como cantidades de fenol reducidas en vacío: 1.060 g de aceite (poliisobutenfenol).

<sup>1</sup>H-RMN: 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 MN 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<sub>3</sub>-dietiléter, y se enfrió a 20 a 2 °C. Se añadieron gota a gota 914,5 g de poliisobuteno con MN = 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<sub>4</sub>, y se eliminó el disolvente, así como cantidades de fenol reducidas en vacío: 912 g de aceite (poliisobutenfenol).

<sup>1</sup>H-RMN: 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 MN del resto alquilo de 2.310.

## II. Reacción de poliisobutenfenoles para dar aductos de Mannich.

### Ila.

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).

<sup>1</sup>H-RMN: 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), 25 ppm (singlete, ancho 4H), 1,75 ppm (singlete 2H), 1,5-0,5 ppm (singlete, 135H).

### Ilb.

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).

<sup>1</sup>H-RMN: 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 (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 MN del resto alquilo de 546.

### Ilc. (no de acuerdo con la invención)

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. 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).

<sup>1</sup>H-RMN: 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, 2H), 1,7 ppm (multiplete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 141H).

**IId. (no de acuerdo con la invención)**

5 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).

1H-RMN: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H), 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 MN del resto alquilo de 987.

**10 IIf. (no de acuerdo con la invención)**

15 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).

1H-RMN: 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, 325H).

**IIf.**

20 En un matraz de 1 litro de cuatro bocas con separador de agua se dispusieron 350 g de PIB-fenol del ejemplo Ib 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.

25 1H-RMN: 7,1 ppm (doblete, disociación fina, 1H), 6,9 ppm (singlete, disociación fina, 1H), 6,7 ppm (doblete, 1H); 3,65 ppm (singlete, 2H), 2,1 ppm (singlete, 6H), 1,75ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singletes, 138H).

**IIf. (no de acuerdo con la invención)**

30 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 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 1H-RMN, un 20 % de N,N',N''-tri-terc-butylhexahidro-triazina-1,3,5).

1H-RMN de terc-butilmetilenimina: 7,25 ppm (cuadruplete, 2H), 1,2 ppm (singlete, 9H),

1H-RMN de N,N',N''-tri-terc-butylhexahidrotriazina-1,3,5: 3,5 ppm (singlete, 6H), 1,15 ppm (singlete, 27H).

35 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.

1H-RMN: 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).

**40 IIIh. (no de acuerdo con la invención)**

45 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)hexahidrotriazina-1,3,5).

1H-RMN de N,N',N''-tris(N,N-dimetilaminopropil)hexahidrotriazina-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)..

50 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)hexahidrotriazina-1,3,5 a 25°C. Se agitó 3 horas a 80°C, se absorbió con 100 ml de hexano, y

## ES 2 233 465 T5

se lavó 3 veces con agua, y se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El disolvente se extrajo a 100°C y 20 mbar: 95 g de aceite.

<sup>1</sup>H-RMN: 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).

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

Tabla 1.

**Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 15, 16 y 17 no de acuerdo con la invención**

Ejemplo N°	Mn Resto poliisobutenilo	Amina	PIB-fenol 11)	Amina [mol]	Formaldehído [mol]	Rendimiento [g]	Protones de aminometileno $\delta$ [ppm]
1	2.300	DMAPA <sup>3)</sup>	0,05	0,055	0,055	115	3,9
2	2.300	NMPIP <sup>4)</sup>	0,05	0,11	0,11	109	3,7
3	2.300	Morfolina	0,05	0,055	0,055	106	3,7
4 <sup>1)</sup>	550	DEOHA <sup>5)</sup>	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 <sup>6)</sup>	0,26	0,34	0,32	360	3,6
7	250	DETA <sup>7)</sup>	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 <sup>8)</sup>	0,1	0,12	0,12	112	3,72 + 3,64
11	1.000	DPA <sup>9)</sup>	0,1	0,12	0,12	113	3,77
12 <sup>2)</sup>	1.000	DMA	0,1	0,13	0,13	116	3,55
13 <sup>2)</sup>	1.000	DEA	0,084	0,11	0,11	89	3,68
14 <sup>2)</sup>	1.000	DPA	0,073	0,1	0,1	84	3,7
(Cont.)							

Ejemplo N°	Mn Resto poliisobutenilo	Amina	PIB-fenol 11)	Amina [mol]	Formaldehído [mol]	Rendimiento [g]	Protones aminometileno $\delta$ [ppm]
15	1.000	TMPDA <sup>10)</sup>	0,1	0,15	0,13	119	3,67
16 <sup>1)</sup>	1.000	DEOHA	0,1	0,12	0,11	115	3,8
17 <sup>1)</sup>	1.000	DEOHA	0,1	0,24	0,3	118	3,75

(Cont.)

Ejemplo N°	Mn Resto poliisobutenilo	Amina	PIB-fenol 11)	Amina [mol]	Formaldehído [mol]	Rendimiento [g]	Protones aminometileno $\delta$ [ppm]
18	700	DEOHA	0,43	0,47	0,47	366	3,6
19 <sup>1)</sup>	224	DEOHA	0,25	0,8	0,9	166	3,7
20 <sup>1)</sup>	224	DEOHA	0,25	0,27	0,3	106	3,75
21 <sup>1)</sup>	2.300	DEOHA	0,025	0,027	0,03	64	3,75
22 <sup>1)</sup>	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) Dietiltriamina.
- 8) Dietilamina.
- 9) Dipropilamina.
- 10) Trimetilpropilendiamina.
- 11) Poliisobutenilfenol.

**Ejemplos 18, 19, 20, 21 y 22 no de acuerdo con la invención****III. Control de las propiedades técnicas de aplicación.**

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

**IIIa.**

5 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).

10 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 la 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.

15 Tabla 2.

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

1) Peso molecular promedio en número de resto poliisobutenilo.

2) Valor medio de depósitos de las cuatro válvulas.

20 3) Etilendiamina.

4) 3-(Dimetilamino)-n-propilamina.

5) Dimetilamina.

**Ejemplo B1 no de acuerdo con la invención****IIIb.**

25 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 (ejemplos 3 y 4). El aditivo se  
30 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°	Mn <sup>1)</sup>	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD <sup>2)</sup> [mg/válvula]
VB3	-	-	300	442
VB4	1.000	NH3	300	75
3	1.000	DMAPA <sup>3)</sup>	300	3
4	1.000	DMA <sup>4)</sup>	300	2

1) Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

2) IVD = depósitos de válvula de admisión; valor medio de los depósitos de todas las válvulas;

5 3) 3-(Dimetilamino)-n-propilamina.

4) Dimetilamina.

### Ejemplo 3 no de acuerdo con la invención

#### IIIc.

10 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 (ejemplo 5). Los aductos de Mannich se emplearon como disolución al 50 % en peso en una parafina con 10 a 13 átomos de carbono.

15 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°	Mn <sup>1)</sup>	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD <sup>2)</sup> [mg/válvula]
VB5	-	-	600	298
VB6	1.000	DMAPA <sup>3)</sup>	600	194
5	1.000	DMAPA	600	53

20

1) Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

2) IVD = depósitos en válvula de admisión; valor medio de los depósitos de todas las válvulas;

3) 3-(Dimetilamino)-n-propilamina.

#### IIIId.

25 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 % 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.

30

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°	Mn <sup>1)</sup>	Contenido en eductos [% en peso]	Contenido en derivado de bis(aminometilo) [% en peso]	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD <sup>2)</sup> [mg/válvula]
VB7	-	-	-	-	400	277
VB8	1.000	-	-	NH <sub>3</sub>	400	27
6	1.000	4	2	DMA <sup>3)</sup>	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 <sup>4)</sup>	400	9
11	1.000	-	-	DEA <sup>5)</sup>	400	10
12 <sup>6)</sup>	1.000	-	-	DMA	400	14

5

1) Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

2) IVD = depósitos en válvula de admisión; valor medio de los depósitos de todas las válvulas;

3) Dimetilamina.

4) Dipropilamina.

10 5) Dietilamina.

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

### IIIe.

15 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.

20 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°	Mn <sup>1)</sup>	Amina	Dosificación [mg/kg]	Δ IVD <sup>2)</sup> [mg/válvula]
VB9	-	-	325	304
VB10	1.000	NH <sub>3</sub>	325	5

## ES 2 233 465 T5

Ejemplo N°	Mn <sup>1)</sup>	Amina	Dosificación [mg/kg]	$\Delta$ IVD <sup>2)</sup> [mg/válvula]
13	1.000	1 DMA <sup>3)</sup>	325	3

1) Peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo.

2) IVD = depósitos en válvula de admisión; 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, que presenta una fracción en dobles enlaces de **vinilideno** 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,  $\text{HNR}^4\text{R}^5$ , en la que los restos  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  representan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

con excepción de un procedimiento, en el cual en la etapa a) se procede de la siguiente manera:

10 Se funde fenol (203.2 g, 2.16 mol) a 40 °C y se añade en un matraz de fondo redondo de 5 litros a borotrifluoruroeterato (73.5 ml, 0.60 mol). Se disuelve en hexano (1863 ml) un poliisobuteno con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 950 y un contenido de metilvinilideno de aproximadamente 82 % (1040 g, 1.09 mol) y se añade la solución al matraz que contiene fenol mediante un embudo de goteo con compensación de presión, en un periodo de 3 horas con una velocidad tal que la temperatura de la mezcla de reacción es de 22 a 27 °C. Se agita la solución por otras 16 horas a temperatura ambiente, antes de agregar amoníaco (400 ml de una solución acuosa al 30 % en peso, 2.88 mol). Se añade agua (1000 ml) y se agita la mezcla. Se separa la solución en un embudo de separación de 5 litros, en una fase orgánica y una fase acuosa. Se realiza extracción a la fase acuosa con hexano. Se realizan cuatro extracciones con en cada caso 500 ml de hexano. Se combinan las fases orgánicas de las cuatro etapas de extracción y se secan durante la noche mediante  $\text{MgSO}_4$  y entonces se filtra a través de una capa de Celite de 12 mm. Se elimina el solvente del filtrado a 80 °C/23" de Hg, en el evaporador rotativo;

y en el cual la amina es dimetilamina, N-metil-etilamina o dibutilamina.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, empleándose como amina dimetilamina, dietilamina, o di-n-propilamina.

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

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, fraccionándose la mezcla de reacción de b) 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.

30 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, 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.

35 6.- 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).