

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 464**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/22** (2006.01)

**C10M 159/14** (2006.01)

**C10M 133/08** (2006.01)

**C07C 215/50** (2006.01)

**C10M 133/06** (2006.01)

**C10M 133/10** (2006.01)

**C10M 133/38** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03785698 .6**

96 Fecha de presentación: **01.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1570031**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Empleo de aminas y/o productos de adición de Mannich en mezclas combustibles y lubricantes para motores otto de inyección directa de combustible**

30 Prioridad:  
**02.12.2002 DE 10256161**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.05.2012**

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

72 Inventor/es:  
**LANGE, Arno;**  
**RATH, Hans Peter;**  
**WALTER, Marc;**  
**BERGEMANN, Marco y**  
**SCHMIDT, Helmut**

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

**ES 2 381 464 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Empleo de aminos y/o productos de adición de Mannich en mezclas combustibles y lubricantes para motores otto de inyección directa de combustible

5 La presente invención se refiere al empleo de aminos y/o productos de adición de Mannich como detergentes y/o dispersantes en mezclas de combustible para motores Otto de inyección directa de combustible.

Los motores Otto de inyección directa de combustible ganan creciente importancia, puesto que ellos en particular en el rango magro, es decir para un valor Lambda de aproximadamente 1 o mayor hacen posible un mejor uso de combustible y simultáneamente una elevación en el desempeño del motor. Con ello se acompaña una reducida emisión de dióxido de carbono en comparación con los motores Otto convencionales.

10 Las toberas de inyección de combustible en los motores Otto de inyección directa de combustible se encuentran en la cámara de combustión y con ello son expuestas a condiciones extremas. Bajo esas condiciones tiene lugar una fuerte corrosión y oxidación por el combustible y se forman de manera creciente depósitos. Los problemas de depósitos conciernen principalmente a la tobera de inyección de combustibles, sin embargo también a las válvulas de admisión así como a la totalidad del espacio de combustión. Los depósitos en las toberas de inyección de combustible reducen el suministro de combustible y modifican el comportamiento de inyección del combustible. Un  
15 suministro de combustible ligeramente reducido puede ser compensado mediante el correspondiente control electrónico; sin embargo, con unos más fuertes disminución de suministro y cambio de comportamiento de inyección de combustible, no puede ya controlarse en sentido contrario. Sin embargo, para una óptima utilización de combustible y elevación del desempeño, es indispensable un impecable comportamiento de inyección de  
20 combustible. De allí que debe evitarse al máximo posible la formación de depósitos. En contraste con los motores tradicionales, en los cuales los depósitos requieren mezclas más bien grasas, en motores Otto de inyección directa de combustible las mezclas magras conducen en particular a depósitos.

La WO 01/42399 describe el empleo de bases de Mannich como aditivos para combustible, para impedir los depósitos en motores Otto de inyección directa de combustible. Las investigaciones fueron realizadas con bases de  
25 Mannich, las cuales se basan en un fenol sustituido con un radical derivado de un poliisobuteno de baja reactividad, en una mezcla rica en combustible (valor Lambda 0,8). Sin embargo los motores Otto de inyección directa de combustible obtenibles comercialmente trabajan con mezclas pobres en combustible, para alcanzar los ahorros estipulados de gasolina. Además, una mezcla rica en combustible como por ejemplo con un valor Lambda de 0,8, perjudica el funcionamiento de un catalizador común para gas de escape, con lo cual pueden excederse los valores  
30 máximos legales establecidos para los gases de escape. Los resultados alcanzados en la WO 01/42399 no son todavía satisfactorios; en particular las bases de Mannich allí descritas fallan en la operación del motor en el rango Lambda de 0,9 a 9. Además el motor allí empleado no es uno moderno de inyección directa del combustible, lo cual es evidente porque se emplea un motor con los mencionados pistones de cabeza plana. Sin embargo la construcción de estos cilindros no corresponde a la geometría especial de los cilindros modernos de inyección  
35 directa de combustible, lo cual es esencial para una homogénea distribución de combustible.

De allí que otro objetivo de la presente invención era suministrar aditivos adecuados para combustible, que impidan eficazmente los depósitos en motores Otto de inyección directa de combustible, también en la operación del motor en el rango Lambda de 0,9 a 9.

40 El objetivo fue logrado mediante el empleo descrito en el texto de la reivindicación 1, así como mediante el método descrito en la reivindicación 10.

Este empleo acorde con la invención es en lo que sigue definido como variante de aplicación 1.

En la operación de los motores Otto de inyección directa de combustible comunes en el mercado, transcurren ciclos de diferentes valores Lambda. En la variante de aplicación 1 se emplean los componentes A y/o B en mezclas de combustibles y lubricantes para motores Otto de inyección directa de combustible, donde el motor es operado de  
45 acuerdo con la invención en más del 80 % del tiempo de operación a un valor Lambda de al menos 0,9 a inclusive 9, preferiblemente de 0,95 a 8 y en particular de 0,97 a 6. Se entiende por valor Lambda la relación entre la cantidad de aire introducida a una cámara de combustión y la cantidad de aire teóricamente necesaria para la combustión completa. En ello, se define una mezcla con un valor Lambda inferior a 1 como rica y con un valor Lambda superior a 1 como magra.

50 En la variante de aplicación 1 el peso molecular de la amina  $NR^1R^2R^3$  del componente A o bien la suma de los pesos moleculares de los radicales  $NR^1R^2$  en los productos de adición de Mannich I del componente B es de 120 a 1000 g/mol y en particular 180 a 600 g/mol. En las aminos del componente A el peso molecular es, de modo muy particularmente preferido, de 180 a 300 g/mol.

R<sup>8</sup> representa un radical poliisobuteno, el cual se deriva preferiblemente en los denominados poliisobutenos "reactivos". Respecto a la definición de los poliisobutenos reactivos y las formas preferidas de operar, para esto en las siguientes formas de operar se hace referencia a R<sup>8</sup>.

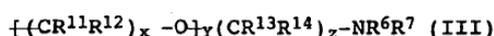
5 En la variante de aplicación 1 en las definiciones de arriba para los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> representa alquilo ramificado o no ramificado, en particular representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 1-, 2- o 3-pentilo, 1-, 2-, 3- o 4-metilbutilo, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 2,2-dimetilpropilo, 1-, 2- o 3-hexilo, 2-, 3- o 4-metilpentilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- o 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1-, 2-, 3- o 4-heptilo, 2-, 3-, 4- o 5-metilhexilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 3,3-, 3,4- o 4,4-dimetilpentilo, 2- o 3-etilpentilo, 1-, 2-, 3- o 4-octilo, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-metilhexilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,3-, 3,4-, 3,5-, 4,4-, 4,5- o 5,5-dimetilhexilo, 2-, 3- o 4-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosilo. Los grupos alquilo pueden estar también sustituidos por uno o varios radicales cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>.

15 Si dos grupos alquilo conjuntamente con el átomo de nitrógeno del grupo NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> del producto de adición de Mannich I o bien de la amina NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> forman un anillo, donde el grupo alquilo puede estar interrumpido por un grupo O o NR<sup>4</sup>, entonces el anillo representa por ejemplo piperidina, piperacina o morfolina.

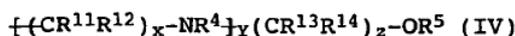
En las definiciones de arriba para los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, el grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> representa por ejemplo ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo o ciclodecilo. Los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos por uno o varios grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. Son ejemplos para ello 3-metilciclopentilo y 4-metilciclohexilo.

20 En las definiciones de arriba para los grupos R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> representa en particular metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 1-, 2- o 3-pentilo, 1-, 2-, 3- o 4-metilbutilo, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 2,2-dimetilpropilo, 1-, 2- o 3-hexilo, 2-, 3- o 4-metilpentilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- o 3,3-dimetilbutilo o 2-etilbutilo.

25 Los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan preferiblemente en cada caso independientemente alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> ramificado o no ramificado, como 1-, 2- o 3-hexilo, 2-, 3- o 4-metilpentilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- o 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1-, 2-, 3- o 4-heptilo, 2-, 3-, 4- o 5-metilhexilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 3,3-, 3,4- o 4,4-dimetilpentilo, 2- o 3-etilpentilo, 1-, 2-, 3- o 4-octilo, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-metilhexilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,3-, 3,4-, 3,5-, 4,4-, 4,5- o 5,5-dimetilhexilo, 2-, 3- o 4-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosilo, representa cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, como ciclohexilo, ciclooctilo o ciclodecilo, o representa



30 o



donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan independientemente uno de otro H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan independientemente uno de otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> x y z representan independientemente uno de otro un número de 1 a 20 y y representa un número de 0 a 10.

35 En la definición de arriba para los grupos R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> representa en particular metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 1-, 2- o 3-pentilo, 1-, 2-, 3- o 4-metilbutilo, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 2,2-dimetilpropilo, 1-, 2- o 3-hexilo, 2-, 3- o 4-metilpentilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- o 3,3-dimetilbutilo o 2-etilbutilo.

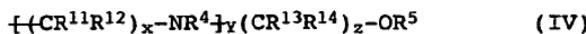
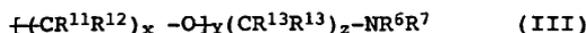
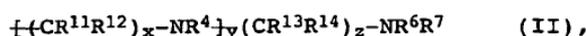
R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan preferiblemente H.

40 En la variante de aplicación 1 son aminas adecuadas del componente A tanto las monoaminas, es decir aminas con sólo una función de amina en la molécula, como también poliaminas, es decir aminas con al menos dos funciones amina en la molécula. Preferiblemente no se emplea solo el componente A en ambas variantes, cuando es una alquilamina, en especial una monoalquilamina. En particular, las monoalquilaminas lineales no son empleadas solas.

45 Son monoaminas adecuadas tanto aminas primarias como también secundarias o terciarias. Aminas primarias son aquellas en las cuales los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan H. Para las dos variantes de aplicación 1 y 2 son por

- ejemplo monoaminas primarias adecuadas octilamina, 2-etilhexilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, nonadecilamina, eicosilamina así como ciclooctilamina y ciclodecilamina. En la variante de aplicación 1 son además aminas primarias adecuadas metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina y heptilamina.
- 5 Son aminas secundarias aquellas en las cuales uno de los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representa H. Para ambas variantes de aplicación 1 y 2 son monoaminas secundarias adecuadas por ejemplo dibutilamina, diisobutilamina, di-tert-butilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, di(2-etilhexilamina), dinonilamina y didecilamina así como N-metilciclohexilamina, N-etilciclohexilamina y diciticlohexilamina. En la variante de aplicación 1 son además aminas secundarias adecuadas dimetilamina, dietilamina, dipropilamina y diisopropilamina. Las aminas terciarias son
- 10 aquellas en las cuales ninguno de los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representa H. Para ambas variantes de aplicación 1 y 2 son aminas terciarias adecuadas por ejemplo tripropilamina, triisopropilamina, tributilamina, tripentilamina, trihexilamina, triheptilamina, trioctilamina, trinonilamina y tridecilamina así como N-metildiciticlohexilamina y N-etildiciticlohexilamina. En la variante de aplicación 1 son además aminas terciarias adecuadas trimetilamina y trietilamina. Son adecuados también todos los isómeros de las aminas previamente mencionadas. Las monoaminas preferidas son aminas secundarias, en particular aquellas en las cuales los dos radicales que no representan H, son iguales. Preferiblemente se emplean también mezclas de monoaminas, en particular mezclas de aminas accesibles a escala industrial, como aminas grasas, como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, versión electrónica, capítulo "Amines, aliphatic", de lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.
- 15
- 20 Para la variante de aplicación 1 son monoaminas cíclicas adecuadas por ejemplo pirrolidina, piperidina y morfolina.

Para ambas variantes de aplicación 1 y 2 las poliaminas adecuadas son aminas de la fórmula NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, donde al menos uno de los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> representan un radical de las fórmulas II, III o IV



donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en cada caso independientemente representan H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- 25 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> en cada caso representan H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

x y z representan en cada caso independientemente un número de 1 a 20 y

y representa un número de 0 a 10, donde en la fórmula IV no se le permite a y representar 0.

- Preferiblemente como poliamina se emplea una amina, en la cual al menos un radical R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> representa un radical de la fórmula II. Se prefieren radicales II, en los cuales R<sup>4</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan H, x y z representan un número de 1 a 8 y y representa un número de 0 a 10. Son ejemplos de tales poliaminas trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, N,N-dipropilmetilendiamina, N,N-dipropiletilen-1,2-diamina, N,N-dietilpropilen-1,3-diamina, N,N-dipropilpropilen-1,3-diamina, N,N-dietilbutilen-1,4-diamina, N,N-dipropilbutilen-1,4-diamina, N,N-dimetilpentilen-1,3-diamina, N,N-dietilpentilen-1,5-diamina, N,N-dipropilpentilen-1,5-diamina, N,N-dimetilhexilen-1,6-diamina, N,N-dietilhexilen-1,6-diamina, N,N-dipropilhexilen-1,6-diamina, bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]amina, bis[2-(N,N-dipropilamino)etil]amina, bis[3-(N,N-dimetilamino)propil]amina, bis[3-(N,N-dietilamino)propil]amina, bis[3-(N,N-dipropilamino)propil]amina, bis[4-(N,N-dimetilamino)butil]amina, bis[4-(N,N-dietilamino)butil]amina, bis[4-(N,N-dipropilamino)butil]amina, bis[5-(N,N-dimetilamino)pentil]amina, bis[5-(N,N-dietilamino)pentil]amina, bis[5-(N,N-dipropilamino)pentil]amina, bis[6-(N,N-dimetilamino)hexil]amina, bis[6-(N,N-dietilamino)hexil]amina, bis[6-(N,N-dipropilamino)hexil]amina, tris[2-(N,N-dimetilamino)etil]amina, tris[2-(N,N-dipropilamino)etil]amina, tris[3-(N,N-dimetilamino)propil]amina, tris[3-(N,N-dietilamino)propil]amina, tris[3-(N,N-dipropilamino)propil]amina, tris[4-(N,N-dimetilamino)butil]amina, tris[4-(N,N-dietilamino)butil]amina, tris[4-(N,N-dipropilamino)butil]amina, tris[5-(N,N-dimetilamino)pentil]amina, tris[5-(N,N-dietilamino)pentil]amina, tris[5-(N,N-dipropilamino)pentil]amina, tris[6-(N,N-dimetilamino)hexil]amina, tris[6-(N,N-dietilamino)hexil]amina, tris[6-(N,N-dipropilamino)hexil]amina y similares. En la variante de aplicación 1 son adecuadas además etilendiamina, dietilentriamina y N,N-dimetilpropilen-1,3-diamina. Bajo ello en ambas variantes de aplicación 1 y 2 se prefieren trietilentetramina, tetraetilenpentamina y bis[3-(N,N-dimetilamino)propil]amina. En la variante de aplicación 1 se prefieren además dietilentriamina y N,N-dimetilpropilen-1,3-diamina.
- 30
- 35
- 40
- 45

Para la variante de aplicación son poliaminas cíclicas adecuadas por ejemplo dietilpiperacina y N,N',N''-tris(N,N-dimetil-amino)propilhexahidro-sim-triacina.

5 En la variante de aplicación 1 en el producto de adición de Mannich I del componente B, R<sup>9</sup> representa preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o tert-butilo. De modo particular preferiblemente R<sup>9</sup> representa metilo o etilo, en particular metilo.

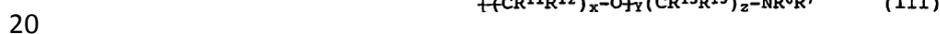
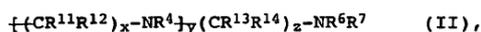
La variable m representa, dependiendo del número de radicales (CHR<sup>10</sup>-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) (es decir de n) un número de 0 a (4-n). Preferiblemente m representa un número de 0 a 2, de modo particular preferiblemente 0 o 1 y especialmente representa 0.

R<sup>10</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente H.

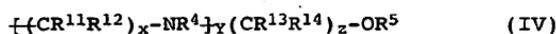
10 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente uno de otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, donde dos radicales alquilo también conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, pueden formar un anillo y donde los radicales alquilo y cicloalquilo, como se describió previamente, pueden estar interrumpidos por uno o varios grupos O o NR<sup>4</sup> y/o estar sustituidos por uno o varios grupos OR<sup>5</sup> o NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente uno de otro como se definen R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>. En la variante de aplicación 1 la suma del peso molecular de n radicales NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> es de 120 a 1000 g/mol, de modo particular preferiblemente 120 a 800 g/mol, más preferiblemente 180 a 600 g/mol y en particular 230 a 600 g/mol. Preferiblemente R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no representan simultáneamente H.

15

En la variante de aplicación 1, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente uno de otro preferiblemente H, alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o un radical de las subsiguientes fórmulas II a IV



y



donde

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan independientemente en cada caso H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

25 R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan independientemente en cada caso H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

x y z representan independientemente en cada caso un número de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6, y

y representa un número de 0 a 10.

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan preferiblemente H.

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan preferiblemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de modo particular preferiblemente H o metilo.

30 R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan preferiblemente H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, hidroximetilo, 2-hidroxietilo o 3-hidroxipropilo y de modo particular preferiblemente metilo.

Preferiblemente R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan los mismos radicales. En una forma particularmente preferida de operar, tanto R<sup>1</sup> como también R<sup>2</sup> representan un radical de la fórmula II, donde y representa 0, z representa un número de 3 a 6, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan H y tanto R<sup>6</sup> como también R<sup>7</sup> representan metilo, etilo, propilo, hidroximetilo o hidroxietilo. En especial z representa 3 y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan metilo, es decir NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> representan especialmente N[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

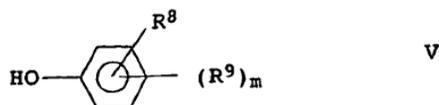
35

En otra forma preferida de operar R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> representan un radical alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, como 1-, 2- o 3-hexilo, 2-, 3- o 4-metilpentilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- o 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1-, 2-, 3- o 4-heptilo, 2-, 3-, 4- o 5-metilhexilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 3,3-, 3,4- o 4,4-dimetilpentilo, 2- o 3-etilpentilo, 1-, 2-, 3- o 4-octilo, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-metilhexilo, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,3-, 3,4-, 3,5-, 4,4-, 4,5- o 5,5-dimetilhexilo, 2-, 3- o 4-

etilhexilo, nonilo o decilo, de modo particular preferiblemente representa un radical alquilo  $C_8$  y en especial representa 2-etilhexilo. En ello, preferiblemente  $R^1$  y  $R^2$  representan los mismos radicales.

n representa un número de 1 a 3, preferiblemente un número de 1 a 2 y en particular 2.

5 En la variante de aplicación 1 los productos de adición de Mannich de la fórmula I son obtenibles por ejemplo mediante la reacción de un fenol de la fórmula V sustituido con un radical poliolefina  $R_8$



donde  $R^8$ ,  $R^9$  y m están definidos como en las respectivas variantes 1 y 2,

10 en una reacción (análoga) de Mannich con un aldehído  $CHR^{10}O$  y una amina  $NHR^1R^2$ , donde  $R^{10}$ ,  $R^1$  y  $R^2$  son como se definió anteriormente. Respecto a los productos de reacción V preferidos, aldehídos y aminas aplican las observaciones hechas en las respectivas variantes de aplicación para  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  y n así como las subsiguientes observaciones para  $R^8$ .

15 Son aldehídos adecuados  $CHR^{10}O$  formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído o bien compuestos a partir de los cuales son accesibles estos aldehídos. En lo que sigue, estos son en general definidos como fuentes de aldehídos. Preferiblemente se emplea formaldehído. Son fuentes adecuadas de formaldehído el formaldehído gaseoso, soluciones que formalina, oligómeros de formaldehído, como trioxano o tetraoxano, y polímeros del formaldehído, como paraformaldehído. Preferiblemente se emplea paraformaldehído o solución de formalina.

20 El fenol V puede reaccionar de dos diferentes maneras para dar los productos de adición de Mannich I. Por un lado, puede reaccionar simultáneamente con el aldehído y la amina  $NHR^1R^2$ . Preferiblemente, en esta variante de reacción (variante A) la amina no exhibe ninguna función amino primaria, puesto que de otro modo pueden aparecer grandes cantidades de productos indeseados de oligomerización. En el sentido de esta invención, las funciones amino primarias son aquellos de la fórmula  $NH_2R$ , donde R representa un sustituyente diferente de hidrógeno. Por un lado, el fenol V puede reaccionar con un producto de reacción de un aldehído y una amina de la fórmula  $NHR^1R^2$ , previamente producido (variante B). En este caso, la amina puede exhibir también una función amino primaria, es decir uno de los radicales  $R^1$  o  $R^2$  puede representar H.

25 Para aminas  $NHR^1R^2$  adecuadas aplican las observaciones hechas previamente para  $R^1$  y  $R^2$ . Como ejemplos de aminas, en las cuales  $R^1$  y/o  $R^2$  representan alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , se mencionan propilamina, isopropilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, di(2-etilhexil)amina, dinonilamina y didecilamina. Son aminas adecuadas en las cuales  $R^1$  y/o  $R^2$  representan un radical de la fórmula II, por ejemplo dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, propilendiamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, butilendiamina, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, N,N-dimetilmetilendiamina, N,N-dietilmetilendiamina, N,N-dipropilmetilendiamina, N,N-dimetiletilen-1,2-diamina, N,N-dietiletilen-1,2-diamina, N,N-dipropiletilen-1,2-diamina, N,N-dimetilpropilen-1,3-diamina, N,N-dietilpropilen-1,3-diamina, N,N-dipropil-propilen-1,3-diamina, N,N-dimetilbutilen-1,4-diamina, N,N-dietilbutilen-1,4-diamina, N,N-dipropilbutilen-1,4-diamina, N,N-dimetil-pentilen-1,3-diamina, N,N-dietilpentilen-1,5-diamina, N,N-dipropilpentilen-1,5-diamina, N,N-dimetilhexilen-1,6-diamina, N,N-dietilhexilen-1,6-diamina, N,N-dipropilhexilen-1,6-diamina, bis[(N,N-dimetilamino)metil]amina, bis[(N,N-dietilamino)metil]amina, bis[(N,N-dipropilamino)metil]amina, bis[2-(N,N-dimetil-amino)etil]amina, bis[2-(N,N-dipropilamino)etil]amina, bis[3-(N,N-dimetilamino)propil]amina, bis[3-(N,N-dietilamino)propil]amina, bis[3-(N,N-dipropilamino)propil]amina, bis[4-(N,N-di-metilamino)butil]amina, bis[4-(N,N-dipropilamino)butil]amina, bis[5-(N,N-dimetilamino)pentil]amina, bis[5-(N,N-dietilamino)pentil]amina, bis[5-(N,N-dipropil-amino)pentil]amina, bis[6-(N,N-dimetilamino)hexil]amina, bis[6-(N,N-dietilamino)hexil]amina, bis[6-(N,N-dipropilamino)hexil]amina y similares. Para la producción de los productos de adición Mannich I empleados en la variante de aplicación 1 son adecuadas además metilamina, etilamina, dimetilamina y etilendiamina.

45 Son aminas preferidas de modo particular bis[3-(N,N-dimetilamino)propil]amina y di-(2-etilhexil)amina.

50 Las temperaturas de reacción adecuadas para la transformación según la variante A dependen de una serie de factores. En la reacción de Mannich en la variante A surge agua de reacción. Por regla general, ésta es eliminada de la mezcla de reacción. La eliminación del agua de reacción puede ser efectuada durante la reacción, al finalizar el tiempo de reacción o después de terminada la reacción, por ejemplo mediante destilación. De modo ventajoso se elimina el agua de reacción mediante calentamiento de la mezcla de reacción en presencia de agentes de arrastre.

Son adecuados como agentes de arrastre por ejemplo solventes orgánicos que forman con agua un azeótropo y/ o exhiben un punto de ebullición por encima del punto de ebullición del agua.

5 De modo particular son agentes de arrastre adecuados benceno y compuestos alquilaromáticos, en particular tolueno, xilenos y mezclas de compuestos alquilaromáticos con otros hidrocarburos (de alto punto de ebullición). De modo particular es sencillo el empleo de determinadas fracciones de destilación del petróleo, que son comercializados en general según el punto de inflamación o rango de ebullición así como el contenido de compuestos aromáticos. Son ejemplos de ello las marcas Solvesso y Risella. Por regla general, la eliminación del agua de reacción es ejecutada a una temperatura que corresponde aproximadamente al punto de ebullición del agente de arrastre o del azeótropo de agua y agente de arrastre.

10 De allí que las temperaturas adecuadas para la eliminación del agua de reacción están, a presión normal, en el rango de 75 a 200 °C, preferiblemente 80 a 180 °C, y de modo particular preferiblemente en el rango de 80 a 150 °C. Si el agua de reacción se elimina bajo presión reducida, de modo correspondiente se bajan las temperaturas hasta las temperaturas reducidas de ebullición.

15 Las temperaturas de reacción para la reacción de Mannich en la variante A están preferiblemente en el rango de 10 ° a 200 °C, en particular en el rango de 20 a 180 °C, por ejemplo aproximadamente 35 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 120 °C, 140 °C o aproximadamente 160 °C.

20 La reacción en la variante A puede ser ejecutada por ejemplo de modo que se añaden conjuntamente fenol, amina y la fuente de aldehído y se lleva la mezcla de reacción a la temperatura deseada de reacción, preferiblemente en los rangos de temperatura previamente mencionados. La reacción puede ser ejecutada también de modo que el fenol y dado el caso un solvente son añadidos a la fuente de aldehído y dado el caso se calienta a la temperatura de reacción y a continuación se añade al menos una amina secundaria. La adición de la amina puede ocurrir en una porción o en un período de tiempo de por ejemplo 5 a 300 minutos mediante varias adiciones en porciones o mediante adición continua. La reacción puede ser ejecutada también de modo que se añaden conjuntamente primero fenol V y dado el caso solvente y amina, dado el caso se calienta a la temperatura de reacción y a continuación se añade la fuente de aldehído, donde la adición de la fuente de aldehído puede ocurrir como se describió previamente para la amina.

30 En una forma preferida de operar, se ejecuta la variante A, es decir la reacción de Mannich y la eliminación del agua de reacción aproximadamente a presión atmosférica y una temperatura de aproximadamente 80 °C, aproximadamente 110 °C o aproximadamente 130 °C, con solventes aromáticos, preferiblemente tolueno, xilenos o mezclas de ellos como agentes de arrastre. La variante A es ejecutada preferiblemente en modo que se añaden conjuntamente los reactivos en un rango de temperatura entre 10 y 50 °C, dado el caso son mezclados a esta temperatura y a continuación son llevados hasta la temperatura necesaria para la eliminación por destilación del agua de reacción.

35 El tiempo total de reacción para la transformación de los fenoles V hasta dar los productos de adición de Mannich I puede ser elegido por los expertos dependiendo de los parámetros de reacción, como temperatura y cantidades de reactivos, y está en general entre 10 minutos y 24 horas.

Para la producción de los productos de adición de Mannich I empleados en la variante de aplicación 2 se emplean los reactivos en las variantes A o B de la reacción de Mannich en relaciones que en la variante de aplicación 2 dependen del peso molecular de la amina empleada.

40 Si el peso molecular de la amina es de 120 g/mol o menos, entonces tiene que elegirse la relación de los reactivos de modo que puedan surgir un fenol bisaminoalquilado I, para satisfacer la condición esencial de la invención en la variante de aplicación 2, respecto al peso molecular de n radicales  $\text{NHR}^1\text{R}^2$ . De acuerdo con ello, la relación molar de fenol V a amina a aldehído es por regla general 1:2-3:2-3, preferiblemente 1:2,0-2,5:2,0-2,5, de modo particular preferiblemente aproximadamente 1:2:2.

45 Si el peso molecular de la amina empleada es de al menos 121 g/mol, entonces puede elegirse la relación de reactivos dependiendo del grado deseado de aminometilación, de modo que puedan surgir fenoles mono- o bisaminoalquilados I, porque se satisface la condición arriba mencionada respecto al peso molecular en la variante de aplicación 2 en este caso también con un fenol con aminoalquilación sencilla. De acuerdo con ello, la relación de fenol V a amina a aldehído de forma adecuada es 1:0,8-3,0:0,8-3,0, preferiblemente 1:1,0-2,5:1,0-2,5 y de modo particular preferiblemente aproximadamente 1:1,0-2,0:1,0-2,0.

50 En una forma de operar particularmente preferida, la relación de fenol V a amina a aldehído, independientemente del tipo de amina elegida, es de aproximadamente 1:2:2.

Para la producción de los productos de adición de Mannich empleados en la variante de aplicación 1, no son imperativas estas relaciones entre los reactivos, aunque son preferidas.

5 En la variante B, primero se produce un producto de adición de aldehído o un equivalente de aldehído como diclorometano o dibromometano o dimetoximetano, amina, dado el caso, mediante adición conjunta de los componentes y dado el caso bajo agitación hasta el rango de temperatura previamente descrito para la variante A y dentro de los tiempos de reacción previamente descritos para la variante A. Durante o después de la reacción de la amina y la fuente de aldehído puede, en caso de desearse, eliminarse el agua de reacción formada, por ejemplo como se describió previamente. En caso de desearse, el producto de reacción así obtenido de amina y aldehído puede ser purificado y/o aislado. En particular el producto de adición obtenible (amina secundaria: ion alquileniminio o aminal; amina primaria: imina o hexahidrotiacina) mediante reacción de un equivalente de aldehído o un equivalente de un equivalente de aldehído con uno o dos equivalentes de una amina secundaria o un equivalente de una amina primaria, después de la eliminación del agua de reacción, alcohol o halogenuro formados, en caso de desearse, se aísla, purifica y/o se guarda para una reacción posterior con el fenol V. A continuación se mezclan mutuamente el producto de reacción de amina y aldehído o bien equivalente de aldehído y el fenol V, donde la combinación puede ocurrir en una porción, en varias porciones o continuamente en los espacios de tiempo previamente mencionados. Las temperaturas de reacción y tiempos de reacción están comúnmente en los rangos descritos previamente para la conducción de la reacción según la variante A. Cuando se aísla el producto de reacción de aldehído o bien equivalente de aldehído y amina, se ejecuta la reacción con el fenol V preferiblemente de modo que se colocan el fenol y dado el caso solvente, se calienta al recipiente dado el caso una temperatura de rango de 50 a 180 °C y a continuación se añaden el producto de adición de amina y aldehído o bien equivalente de aldehído. El producto de adición de amina y aldehído o bien equivalente de aldehído es añadido entonces y la mezcla de reacción es calentada a una temperatura adecuada de reacción. En caso de desearse, la amina formada en la reacción de amina con el fenol puede destilarse y/o eliminarse al vacío, dependiendo de la volatilidad de la amina.

25 Cuando se ejecuta la reacción descrita bajo la variante B sin aislamiento del producto de adición de aldehído o bien equivalente de aldehído y amina(s), se combinan preferiblemente primero la fuente de aldehído o el equivalente de aldehído y amina, dado el caso se calienta y se mezcla y se mezclan el producto de adición con el fenol V. Para ello se añade preferiblemente el fenol V al producto de adición en el recipiente y se calienta la mezcla a una temperatura adecuada de reacción. Para esto las temperaturas adecuadas de reacción están por ejemplo en el rango de 25 a 30 120 °C y en particular en el rango de 50 a 100 °C.

Preferiblemente en el empleo de aminas primarias según la variante B se usa como producto de adición una imina o hexahidrotiacina N-sustituida dado el caso aisladas previamente, cuyos sustituyentes se derivan de los radicales R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> previamente mencionados.

35 Preferiblemente en el empleo de aminas secundarias según la variante B se usa como producto de adición un semiaminal, ion alquileniminio o aminal dado el caso aislados previamente, donde las funciones amino del semiaminal, ion alquileniminio o aminal se derivan preferiblemente de las aminas secundarias HNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> previamente mencionadas.

40 Preferiblemente se emplea como producto de adición según la variante B un producto de adición de al menos una amina y una fuente de aldehído el cual es obtenible mediante métodos de por sí conocidos. Para ello se hacen reaccionar los reactivos de manera adecuada a una temperatura por encima de 0 °C, preferiblemente por encima de +20 °C, por ejemplo en un rango de temperatura de 20 a 30 °C o aproximadamente 20 a 50 °C. Dado el caso, a continuación puede eliminarse el agua de reacción formada bajo las condiciones previamente descritas para la variante A, por ejemplo mediante destilación.

45 Son solventes adecuados para la reacción según la variante B los solventes y agentes de arrastre descritos para la reacción según la variante A así como hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos con punto de ebullición o bien rangos de ebullición entre +35 y +110 °C, alcoholes, dialquileteres C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, mono y diéteres cíclicos con 3 a 6 átomos de carbono, en particular etanol, isopropanol, butanoles, tetrahidrofurano, tetrahidropirano y dioxano.

Preferiblemente se emplea como producto de adición según la variante B un aminal de aldehído con una amina secundaria, que es como se definió previamente.

50 Son aminales adecuados para la reacción previamente descrita por ejemplo N,N,N',N'-tetrametilmetilendiamina y N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamina.

En otra forma de operar de la variante B pueden hacerse reaccionar los fenoles V en una reacción análoga con semiaminales hasta dar productos de adición de Mannich. Tales semiaminales son accesibles a partir de fuentes de aldehído o equivalente de aldehídos y aminas secundarias que no exhiben ninguna función amino primaria y pueden

ser generados en una reacción de un solo reactor en presencia de los fenoles V (variante A) o ser producidos de modo separado (variante B).

Por medio de la forma de proceder previamente descrita bajo la variante A y variante B, puede hacerse reaccionar el fenol V mediante la elección de la estequiometría para los productos de adición Mannich mono- y bisaminoalquilados.

En una forma preferida de operar, se colocan primero la fuente de aldehído o el equivalente de aldehído, preferiblemente solución de formalina o paraformaldehído, dado el caso en solución, y se añade una cantidad aproximadamente equimolar de una amina secundaria, preferiblemente una amina que exhibe sólo un grupo amino secundario y ninguno primario, a una temperatura en el rango de +15 a +50 °C, preferiblemente +20 a +35 °C. A continuación se mezcla la combinación a una temperatura en el rango previamente indicado y se combina a continuación con el fenol V y dado el caso otro solvente. A continuación se calienta la mezcla así obtenida a una temperatura en el rango de 40 a 100 °C, preferiblemente 50 a 90 °C, por ejemplo bajo reflujo. Luego puede, en caso de desearse, purificarse la mezcla de reacción por ejemplo mediante filtración y/o eliminación de los componentes volátiles, por ejemplo al vacío o mediante destilación.

En una forma preferida de operar, dado el caso se coloca el fenol V en un solvente y se calienta la mezcla a una temperatura en el rango de 40 a 100 °C, preferiblemente 50 a 90 °C, por ejemplo bajo reflujo del solvente. A continuación se añade a esta temperatura lentamente bien sea una cantidad aproximadamente equimolar o 1,7 a 2,5 equivalentes, por ejemplo aproximadamente 2 equivalentes de un amina, dado el caso en un solvente y se deja reaccionar la mezcla de reacción por otros 30 minutos a 4 horas, en particular 1 a 3 horas a una temperatura en los rangos previamente mencionados. A continuación puede, dado el caso, purificarse la mezcla de reacción por ejemplo mediante filtración y/o eliminación de los componentes volátiles al vacío o mediante destilación.

Son solventes adecuados para las dos formas de operar previamente descritas de la variante B los hidrocarburos, mezclas de hidrocarburos, éteres o alcoholes con un punto de ebullición o bien rango de ebullición en el rango de 40 a 100 °C, en particular 50 a 90 °C. En particular son adecuados tetrahidrofurano y dioxano.

En otra forma preferida de operar, se coloca primero el fenol V y dado el caso del solvente. A continuación se añade lentamente, por ejemplo mediante goteo, una cantidad aproximadamente equimolar o preferiblemente 1,7 a 2,5 equivalentes, por ejemplo aproximadamente 2 equivalentes, de una fuente de aldehído y una amina preferiblemente secundaria, de modo particular preferiblemente una amina sin función amino primaria y sin otra función amino secundaria, y dado el caso solvente. A continuación se mezclan los componentes y se calienta la mezcla luego a una temperatura en el rango de 40 a 100 °C, preferiblemente 50 a 90 °C. A continuación puede purificarse la mezcla de reacción, por ejemplo mediante filtración y/o eliminación de los componentes volátiles al vacío o mediante destilación. En particular, son adecuados como solventes aquellos mencionados en las formas preferidas de operar descritas previamente. Se prefiere isopropanol.

En otra forma preferida de operar se colocan en el solvente el fenol V y una cantidad aproximadamente equimolar o preferiblemente 1,7 a 2,5 equivalentes, por ejemplo aproximadamente 2 equivalentes de una amina preferiblemente secundaria, de modo particular preferiblemente una amina sin función amino primaria y sin otra función amino secundaria. A continuación se añade lentamente una cantidad aproximadamente equimolar de una fuente de aldehído. Preferiblemente se calienta la mezcla de reacción durante la adición de la fuente de aldehído a una temperatura en el rango de 30 a 70, preferiblemente 40 a 60 °C. Luego se calienta bajo reflujo de solvente la mezcla de reacción a una temperatura en el rango de 80 a 180 °C, preferiblemente 90 a 140 °C y de modo particular preferiblemente. En ello, el agua de reacción formada es eliminada preferiblemente mediante destilación. Como solventes para esta forma de operar son adecuados en particular solventes aromáticos o sus mezclas con otros hidrocarburos de alto punto de ebullición. De modo particular son adecuados los xilenos y tolueno y sus mezclas.

Por regla general, según el método arriba descrito se obtiene una mezcla de productos de adición de Mannich, que contiene al menos 40 % molar, frecuentemente al menos 50 % molar y de modo particular preferiblemente al menos 60 % molar de compuestos de la fórmula I. Los compuestos I pueden ser aislados de la mezcla de reacción y ser llevados al empleo acorde con la invención. Sin embargo, es igualmente posible, emplear de acuerdo con la invención los compuestos I en forma de la mezcla total de reacción que es obtenida a partir del método anteriormente descrito.

En la variante de aplicación 1 el radical R<sup>8</sup> representan en particular un radical derivado de los denominados poliisobutenos "reactivos", los cuales se diferencian de los poliisobutenos "de baja reactividad" por el contenido de dobles enlaces dispuestos de manera terminal. Los poliisobutenos reactivos se diferencian de los de baja reactividad porque ellos exhiben al menos 50 % molar de dobles enlaces dispuestos de manera terminal, referido al número total de macromoléculas de poliisobutenos. En ambas variantes de aplicación 1 y 2, los poliisobutenos poseen preferiblemente al menos 60 % molar y de modo particular preferiblemente al menos 80 % molar de dobles enlaces dispuestos de manera terminal, referido al número total de macromoléculas de poliisobuteno. Los dobles

enlaces dispuestos de manera terminal pueden ser tanto dobles enlaces vinilo  $[-CH=C(CH_3)_2]$  como también dobles enlaces vinilideno  $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$ . En la DE-OS-19948111 se describen fenoles sustituidos con poliisobutenos reactivos así como métodos para su producción, a lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión. En ambas variantes de aplicación 1 y 2 se prefieren en particular poliisobutenos que exhiben estructuras poliméricas homogéneas. Tales poliisobutenos exhiben en particular estructuras poliméricas homogéneas, que están constituidas al menos en 85 % en peso, preferiblemente en al menos 90 % en peso y de modo particular preferiblemente en al menos 95 % en peso de unidades de isobuteno. Además, los poliisobutenos reactivos exhiben preferiblemente una polidispersidad inferior a 3,0, en particular inferior a 1,9 y de modo particular preferiblemente de inferior a 1,7 o inferior a 1,5. Se entiende por polidispersidad el cociente del peso molecular promedio ponderado  $M_w$  dividido por el peso molecular promedio aritmético  $M_N$ .

Preferiblemente  $R^8$  exhibe un peso molecular promedio aritmético en el rango de 300 a 3 000, de modo particular preferiblemente de 400 a 2 500, por ejemplo un peso molecular promedio aritmético de aproximadamente 550, aproximadamente 800, aproximadamente 1 000 o aproximadamente 2 300, y de modo muy particular preferiblemente 500 a 1 500, por ejemplo un peso molecular promedio aritmético de aproximadamente 550, aproximadamente 800 o aproximadamente 1 000.

En la variante de aplicación 1 son adecuados de modo particular los poliisobutenos reactivos por ejemplo de las marcas Glissopal de BASF AG, en particular Glissopal 1000 ( $M_N = 1 000$ ), Glissopal 550 ( $M_N = 550$ ) y Glissopal 2300 ( $M_N = 2 300$ ) y sus mezclas. Pueden ajustarse otros pesos moleculares promedio según formas en principio conocidas mediante la mezcla de poliisobutenos de diferentes pesos moleculares promedio aritmético o mediante concentración por extracción de poliisobutenos de determinados rangos de peso molecular.

Preferiblemente  $R^8$  representan grupos OH en posición para.

El fenol V sustituido con poliisobutenos es obtenible por ejemplo mediante reacción (introducción de grupos alquilo) de un fenol sustituido con m radicales  $R^9$ , con un poliisobuteno tal. Son adecuados para la reacción con poliisobutenos reactivos los fenoles no sustituidos y fenoles mono o disustituidos. Como fenoles sustituidos son adecuados en particular los orto-fenoles con sustitución sencilla. Son fenoles adecuados sustituidos con alquilo 2-metilfenol y 2-etilfenol. De modo particular, para la introducción de grupos alquilo con poliisobutenos se prefieren fenol y 2-metilfenol no sustituidos.

En la introducción de grupos alquilo se emplea el fenol comúnmente equimolar o en exceso. Es adecuado un exceso aproximado de 1,1 a 10 veces, como por ejemplo aproximadamente un exceso de fenol de 1,1 veces, aproximadamente 2 veces, aproximadamente 4 veces o aproximadamente 6 veces. El producto crudo obtenido es transformado nuevamente, dado el caso, después de la purificación por ejemplo como se describió previamente en una reacción de Mannich(análoga).

Después de ocurrida la transformación, la mezcla de reacción puede ser liberada del exceso de fenol y/o catalizador por ejemplo mediante extracción como solventes, preferiblemente solventes polares, como agua o alcoholes  $C_1-C_6$  o mezclas de ellos, mediante arrastre con vapor, es decir mediante conducción de vapor de agua o dado el caso calentamiento de gases, por ejemplo nitrógeno, por destilación o mediante intercambiadores de iones básicos, como se describe en la inscripción alemana de patente P 10060902.3.

La introducción de grupo alquilo en el fenol es ejecutada por debajo de aproximadamente 60 °C, preferiblemente por debajo de 40 °C y en particular por debajo de 30 °C, en presencia de un catalizador para la introducción de grupos alquilo. Por regla general la introducción de grupos alquilo es ejecutada a temperaturas por encima de -40 °C, preferiblemente por encima de -30 °C y en particular por encima de -20 °C. De modo particular son adecuadas para la introducción de grupos alquilo, temperaturas en el rango de -10 a +45 °C, en particular en el rango de 0 a +40 °C y de modo particular preferiblemente de 10 a +35 °C.

Los catalizadores adecuados para introducción de grupos alquilo son conocidos por los expertos. Por ejemplo son adecuados los ácidos protónicos, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo ácido trifluorometanosulfónico, ácidos Lewis, como trihalogenuros de aluminio, por ejemplo tricloruro de aluminio o tribromuro de aluminio, halogenuros de boro, por ejemplo trifluoruro de boro y tricloruro de boro, halogenuros de estaño como 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. Los ácidos Lewis son empleados dado el caso conjuntamente con bases Lewis, como alcoholes, en particular alcoholes  $C_1-C_6$ , fenoles o éteres alifáticos o aromáticos, por ejemplo dietiléter, diisopropiléter o anisol. Se prefieren los productos de adición de trihalogenuros de boro, en particular trifluoruro de boro, en combinación con las bases Lewis antes mencionadas. De modo particular se prefieren trifluoruro de boro y trifluorurofenolato de boro. Por razones prácticas es adecuado de modo particular este último, puesto que surge en la introducción del trifluoruro de boro en la mezcla de reacción que contiene fenol.

La introducción de grupos alquilo es ejecutada preferiblemente en un medio líquido. Para ello, se disuelve el fenol, preferiblemente en uno de los reactivos y/o en un solvente, dado el caso bajo calentamiento. De allí que en una forma preferida de operar, la introducción de grupos alquilo es ejecutada de modo que el fenol o el fenol sustituido es fundido primero mediante suministro de calor y a continuación añadido a un solvente adecuado y/o al catalizador para introducción de grupos alquilo, en particular el producto de adición de trihalogenuro de boro. Después de eso se lleva la mezcla líquida a una temperatura adecuada de reacción. En otra forma preferida de operar, se funde primero el fenol y se mezcla con el poliisobuteno y dado el caso un solvente adecuado. Esta mezcla líquida así obtenida puede ser llevada a una temperatura adecuada de reacción y a continuación mezclada con el catalizador para introducción de grupos alquilo.

5  
10  
15  
20  
25

Son solventes adecuados para la ejecución de esta reacción por ejemplo hidrocarburos, preferiblemente pentano, hexano y heptano, en particular hexano, mezclas de hidrocarburos, por ejemplo bencina de petróleo con los rangos de ebullición entre 35 y 100 °C, fracciones de kero sén con rangos de ebullición de 100 a 200 °C, hidrocarburos aromáticos, como tolueno, etilbenceno, propil- e isopropilbenceno, n-butilbenceno, sec-butilbenceno, isobutilbenceno, tert-butilbenceno o los xilenos así como sus mezclas, por ejemplo en forma de fracciones comerciales de alquilaromáticos, como Solvesso 100, 150 o 200, e hidrocarburos halogenados, como diclorometano o triclorometano, así como mezclas de los solventes previamente mencionados.

Preferiblemente, la reacción es iniciada mediante la adición del catalizador o uno de los reactivos, fenol o poliisobuteno. La adición de los componentes que inician la reacción ocurre preferiblemente por un periodo de tiempo de 2 a 300 minutos, preferiblemente 5 a 200 y en particular 10 a 180 minutos, donde ventajosamente la temperatura de la mezcla de reacción no excede los rangos de temperatura arriba indicados. Después de terminada la adición, se deja reaccionar adicionalmente la mezcla de reacción, preferiblemente 5 minutos a 24 horas, en particular 10 minutos a 6 horas, a una temperatura por debajo de 30 °C. En ello, se eligen las condiciones de reacción preferiblemente de modo que surge al menos 85 %, en particular al menos 90 % y de modo particular preferiblemente al menos 95 % del poliisobutenfenol. Los fenoles sustituidos con poliisobuteno obtenidos consisten preferiblemente en más de 85 %, en particular más de 90 % y de modo particular preferiblemente en más de 95 % de isómeros cuyo radical poliisobuteno está en posición para respecto al grupo hidroxilo del fenol.

Las formas de operar de arriba para la introducción de grupos alquilo en fenoles V con poliisobutenos aplica de manera análoga para la introducción de grupos alquilo en otras poliolefinas.

30

Preferiblemente los fenoles V o bien los productos de adición Mannich I exhiben una polidispersidad en el rango de 1,05 a 3,5, en particular 1,1 a 2,5 y de modo particular preferiblemente 1,1 a 1,9.

El ajuste de la polidispersidad deseada puede ser alcanzado mediante la elección focalizada de los insumos, elección de la estequiometría, elección de la temperatura y el tiempo de reacción así como dado el caso el reacondicionamiento, en particular mediante técnicas comunes de purificación como extracción y destilación.

35

Se eligen por ejemplo medidas adecuadas que individualmente o en combinación promueven la formación de productos de adición I, con mayor eficacia y/o menor polidispersidad, entre

- empleo de poliolefinas de reducida polidispersidad para la producción de los fenoles V,

- empleo de poliolefinas con proporciones tan altas como sea posible de dobles enlaces terminales,

- empleo en escasez de las poliolefinas, en la introducción de grupos alquilo en los fenoles, dado el caso seguido de una subsiguiente separación del fenol que no reaccionó,

40

- ejecución de la introducción de grupos alquilo a una temperatura tan baja como sea posible, que garantice sin embargo una reacción completa, por ejemplo por encima de aproximadamente +5 °C y por debajo de aproximadamente +40 °C,

45

-cumplimiento de una adecuada estequiometría; por ejemplo una relación de aldehído:amina:fenol V de aproximadamente 1:1:1 (para la producción de productos de adición Mannich I con un grupo aminoalquilo) o aproximadamente 2:2:1 (para la producción de productos de adición Mannich I con dos grupos aminoalquilo),

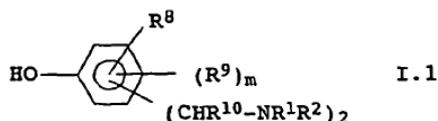
- ejecución de la reacción de Mannich(análoga) con un producto de adición de amina y aldehído o bien equivalente de aldehído según una variante B, en particular según las formas preferidas de operar previamente mencionadas,

-extracción del fenol V y/o de la base Mannich con solventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol y tert-butanol; cetonas, como acetona,

metiletilcetona, dietilcetona y ciclohexanona; ésteres, como metilacetato, etilacetato, propilacetato, isopropilacetato, metilpropionato y etilpropionato; y nitrilos, como acetonitrilo, propionitrilo y butironitrilo.

5 Preferiblemente se emplea el componente B como dispersante/detergente, porque los productos de adición Mannich son más fácilmente dosificables que las aminas del componente A y porque contrario a las aminas libres, ellos no representan molestia por malos olores. Sin embargo se prefiere también el empleo de una mezcla de los componentes A y B, porque con una mezcla así pueden cumplirse diferentes requerimientos en diferentes sistemas de motores de inyección directa de combustible. La relación en peso del componente A al componente B está en ello preferiblemente 20:1 a 1:20, de modo particular preferiblemente 10:1 a 1:10 y en particular 5:1 a 1:5.

10 En una forma preferida de operar de la variante de aplicación 1 se usa, dado el caso en mezcla con el componente A, un producto de adición Mannich de la fórmula I.1



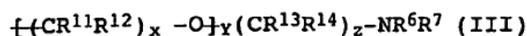
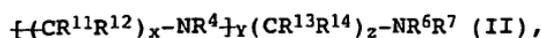
donde

15  $R^8$  en la variante de aplicación 1 representa un radical poliisobuteno con un peso molecular promedio aritmético de preferiblemente 300 a 3000 o bien en la variante de aplicación 2 representa un radical poli(iso)buteno con un peso molecular promedio aritmético de preferiblemente 300 a 3000,

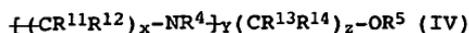
$R^9$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ,

$R^{10}$  representa H o alquilo  $C_1-C_6$ ,

$R^1$  y  $R^2$  representan independientemente uno de otro alquilo  $C_6-C_{30}$ ,



20 o



donde  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representan independientemente uno de otro H o alquilo  $C_1-C_6$ ,

$R^6$  y  $R^7$  representan independientemente uno de otro H, alquilo  $C_1-C_6$  o hidroxialquilo  $C_1-C_6$

x y z representan independientemente uno de otro un número de 1 a 20,

25 y representa un número de 0 a 10 y

m representa 0 o 1.

$R^9$  representa preferiblemente metilo o etilo.

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representan preferiblemente H.

30 En una forma de operar preferida de modo particular de las variantes de aplicación, se emplea un producto de adición Mannich I.1, donde m representa 0,  $R^{10}$  representa H y tanto  $R^1$  como también  $R^2$  representan bien sea alquilo  $C_1-C_6$ , en particular representa alquilo  $C_8$ , especialmente representa 2-etilhexilo, o representan un grupo de la fórmula II, donde  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representan H, y representa 0, z representa un número de 3 a 6 y  $R^6$  y  $R^7$  representan independientemente uno de otro H, alquilo  $C_1-C_6$  o hidroxialquilo  $C_1-C_6$ . En ello, preferiblemente tanto  $R^6$  como también  $R^7$  representan metilo, etilo, propilo, hidroximetilo o hidroxietilo. En especial, z representa 3 y  $R^6$  y

5  $R^7$  representan metilo. De modo similar, se prefiere el empleo de un producto de adición Mannich I.1, donde m representa 0 o 1,  $R^9$  representa metilo,  $R^{10}$  representa H,  $R^1$  representa H y  $R^2$  representa un grupo de la fórmula II, donde  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representan H, y representa 0, z representa un número de 3 a 6 y  $R^6$  y  $R^7$  representan independientemente uno de otro H, alquilo  $C_1-C_6$  o Hidroxialquilo  $C_1-C_6$ . En ello, tanto  $R^6$  como también  $R^7$  representan preferiblemente metilo, etilo, propilo, hidroximetilo o hidroxietilo. En especial, z representa 3 y  $R^6$  y  $R^7$  representan metilo, es decir  $NR^1R^2$  representa especialmente  $N[(CH_2)_3N(CH_3)_2]_2$ .

10 El componente A, el componente B o sus mezclas pueden ser empleados como concentrados combustibles o lubricantes. En ello, los componentes individuales A o B o bien sus mezclas están presentes en una cantidad de preferiblemente 0,1 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente de 10 a 70 % en peso y en particular de 30 a 60 % en peso. En ello, el componente A, el componente B o su mezcla están presentes en un agente diluyente. Los agentes diluyentes adecuados son por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como gasolina solvente. Preferiblemente como agentes diluyentes se emplean hidrocarburos pobres en azufre.

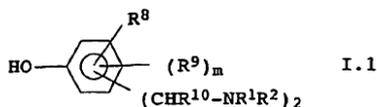
Otro objetivo de la presente invención es un método para la disminución de depósitos en motores Otto de inyección directa de combustible, el cual está descrito en el texto de la reivindicación 10.

15 En una forma preferida de operar del método, el motor es operado hasta preferiblemente más del 80 % del tiempo de operación a un valor Lambda de al menos 0,9 a inclusive 9, de modo particular preferiblemente de 0,95 a 8 y en particular de 0,97 a 6.

20 Pueden producirse mezclas combustibles para motores Otto de inyección directa de combustible que contienen una cantidad principal de un combustibles-hidrocarburo o un lubricante y una cantidad con actividad detergente de un componente, donde éste es como se definió en la variante de aplicación 1. De modo correspondiente, aplican las afirmaciones allí hechas respecto a las formas preferidas de operar de los componentes B. Preferiblemente, las mezclas combustibles y lubricantes acordes con la invención contienen el componente B en una cantidad de 5 a 5000 ppm, de modo particular preferiblemente de 10 a 1000 ppm y en particular de 20 a 500 ppm.

25 Como combustibles pueden emplearse todos los combustibles Otto comunes en el comercio, que son adecuados para la operación de motores Otto de inyección directa de combustible.

En una forma preferida de operar, las mezclas combustibles contienen al menos un producto de adición Mannich de la fórmula I.1



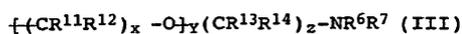
donde

30  $R^8$  representa un radical poli(iso)buteno con un peso molecular promedio aritmético de 300 a 3000,

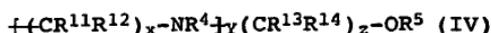
$R^9$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ,

$R^{10}$  representa H o alquilo  $C_1-C_6$ ,

$R^1$  y  $R^2$  representan independientemente uno de otro alquilo  $C_6-C_{20}$ , cicloalilo  $C_6-C_{20}$ ,



35 o



donde  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  independientemente uno de otro representan H o  $C_1-C_6$ -alquilo,

$R^6$  y  $R^7$  independientemente uno de otro representan H, alquilo  $C_1-C_6$  hidroxialquilo  $C_1-C_6$

x y z independientemente uno de otro representan un número de 1 a 20,

y representa un número de 0 a 10 y

m representa 0 o 1.

5 Respecto a las definiciones preferidas para las variables  $R^1$  a  $R^{14}$  así como para x, z, y y m aplican las observaciones hechas arriba.

10 Puede producirse un concentrado de aditivo que contiene un componente B, al menos un agente diluyente así como dado el caso al menos otro aditivo. El componente B es como se definió en la variante de aplicación 1. Las afirmaciones allí realizadas respecto a las formas preferidas de operar del componente B aplican de modo correspondiente. En ello, el componente B está presente en una cantidad de preferiblemente 0,1 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente de 10 a 70 % en peso y en particular de 30 a 60 % en peso, referido al peso de concentrado. Por ejemplo son agentes diluyentes adecuados hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como nafta solvente. Como agentes diluyentes se emplean preferiblemente hidrocarburos pobres en azufre.

Las mezclas combustibles así como los concentrados combustibles contienen aparte del componente B, dado el caso otros aditivos para combustibles y lubricantes comunes, preferiblemente los aditivos descritos en lo que sigue.

15 Como ejemplos de aditivos, que se emplean en los combustibles o bien en los concentrados son de mencionar otros aditivos, diferentes del componente B, con acción detergente o con efecto inhibidor del desgaste de asiento de válvulas, donde estos exhiben por lo menos un radical hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio aritmético ( $M_N$ ) de 85 a 20 000 y por lo menos un grupo polar, elegido de entre

20 (a) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, donde por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas,

(b) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, donde por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas,

(c) grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos,

25 (d) grupos polioxi-alkileno  $C_2$ - a  $C_4$ , que están terminados por grupos hidroxilo, mono- o poliamino, donde por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato,

(e) grupos éster de ácido carboxílico,

(f) grupos derivados de anhídrido succínico con grupos hidroxilo- y/o amino- y/o amido- y/o imido y

(g) grupos generados por una reacción convencional de Mannich de grupos hidroxilo fenólicos con aldehído y mono- o poliaminas.

30 Como ejemplos de los componentes aditivos de arriba con efecto detergente son de mencionar:

aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (a) son preferiblemente polialqueno mono- o polialqueno poliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivos (es decir con dobles enlaces predominantemente terminales -la mayoría en las posiciones  $\beta$  y  $\gamma$ ) o convencionales (es decir con dobles enlaces ubicados predominantemente en el medio) con  $M_N = 600$  a 5 000, que no fueron obtenidos según los métodos previamente descritos para la producción de poliisobutenfenoles. Tales aditivos a base de poliisobuteno reactivo que pueden ser obtenidos a partir de poliisobuteno, el cual puede contener hasta 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación e introducción reductora del grupo de amino con amoníaco, monoaminas o poliaminas como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, son conocidos en particular a partir de la EP-A 244 616. Si en la producción de los aditivos de polibuteno o poliisobuteno se termina con dobles enlaces predominantemente ubicados en el medio (la mayoría de las posiciones  $\beta$  y  $\gamma$ ), se ofrece la ruta de producción mediante cloración y subsiguiente introducción de grupos amino o mediante oxidación del doble enlace con aire u ozono hasta dar enlaces carbonilo o carboxilo, y subsiguiente introducción de grupos amino bajo condiciones reductoras (hidrogenantes). Para la introducción de grupos amino pueden emplearse aquí las mismas aminas como arriba para la introducción reductora de grupos amino del poliisobuteno reactivo hidroformilado. Los correspondientes aditivos a base de polipropeno son descritos en particular en la WO-A 94/24231.

Otros aditivos preferidos que contienen grupos (a) monoamino son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos con un grado promedio de polimerización  $P = 5$  a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxido de nitrógeno y oxígeno, como se describen en particular en WO-A 97/03946.

5 Otros aditivos preferidos (a) que contienen grupos monoamino 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 en particular en DE-A 196 20 262.

10 Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (b) son en particular productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles preferiblemente de poliisobuteno con  $M_N = 600$  a 5 000 que exhiben predominantemente dobles enlaces terminales, con amoníaco, mono- o poliaminas, como se describen en particular en EP-A 476 485.

15 Aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos (c) son preferiblemente copolímeros de olefinas  $C_2$ - $C_{40}$  con anhídrido maleico con una masa molar total de 500 a 20 000, cuyos grupos carboxilo reaccionan total o parcialmente con alcoholes o aminas, hasta dar las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y un radical remanente de los grupos carboxilo. Tales aditivos son conocidos en particular a partir de la EP-A 307 815. Tales aditivos pueden, como se describe en la WO-A 87/01126, ser usados ventajosamente en combinación con detergentes comunes para combustibles, como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

20 Los aditivos que contienen grupos polioxi-alquileo  $C_2$ - a  $C_4$  (d) son preferiblemente poliéteres o polieteraminas, que son obtenibles mediante reacción de alcanoles  $C_2$ - a  $C_{60}$ , alcanodíoles  $C_6$ - a  $C_{30}$ , mono- o di- alquil  $C_2$ - $C_{30}$  aminas, alquil  $C_1$ - $C_{30}$  ciclohexanoles o alquil  $C_1$ - $C_{30}$  fenoles con 1 a 30 mol 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 las polieteraminas, mediante subsiguiente introducción reductora de grupo de amino con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos son descritos en particular en EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. En el caso de los poliéteres, tales productos satisfacen también propiedades de aceite base. Son ejemplos típicos de esto tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

30 Los aditivos que contienen grupos éster de ácido carboxílico (e) son preferiblemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en particular aquellos con una viscosidad mínima de  $2 \text{ mm}^2$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , como se describen en particular en DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o bien -polioles; son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Son representantes típicos de los ésteres los adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Tales productos satisfacen también propiedades de aceite base.

35 Los aditivos que contienen grupos derivados de anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (f) son preferiblemente los derivados correspondientes de anhídrido poliisobutenilsuccínico, los cuales son obtenibles mediante reacción de poliisobutenos convencionales o altamente reactivos con  $M_N = 300$  a 5 000 con anhídrido maleico por vía térmica o por el poliisobuteno clorado. En ello son de particular interés los derivados con poliaminas alifáticas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Tales aditivos para combustibles Otto son descritos en particular en US-A 4 849 572.

40 Aditivos que contienen grupos (g) generados mediante reacción tradicional de Mannich de grupos hidroxilo fenólicos con aldehídos y mono- o poliaminas corresponden a los productos de adición Mannich I antes descritos, donde la suma del peso molecular de todos los radicales  $NR^1R^2$  es inferior a  $120 \text{ g/mol}$ .

Para la definición exacta de los aditivos individuales enumerados para combustibles Otto, se hace expresa referencia a las manifestaciones de los escritos arriba mencionados del estado de la técnica.

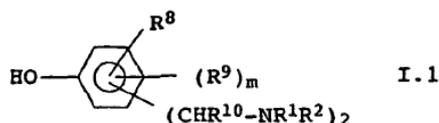
45 Como solventes o agentes diluyentes (en suministro de paquetes y concentrados de aditivo) entran en consideración los agentes diluyentes previamente mencionados en los concentrados acordes con la invención, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como gasolina solvente.

50 Otros componentes aditivos comunes, que pueden ser combinados con los aditivos acordes con la invención, son por ejemplo inhibidores de corrosión, como por ejemplo a base de sales de amonio de ácidos carboxílico o de compuestos aromáticos heterocíclicos, antioxidantes o estabilizantes, que tienen tendencia a la formación de películas, por ejemplo a base de aminas como p-fenilendiamina, dicitlohexilamina o derivados de ellas o de fenoles como 2,4-di-tert-butilfenol o ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropiónico, desemulsificantes, agentes antiestáticos, metalocenos como ferroceno o metilciclopentadienilmanganesotricarbonilo, mejoradores de la capacidad de lubricación (aditivos para lubricación) como determinados ácidos grasos, alquenilsuccinatos, bis(hidroxi)alquilaminas

grasas, hidroxiacetamidas o aceite de ricino así como colorantes (marcadores). Dado el caso se adicionan también aminas para reducir el valor de pH del combustible.

5 Como otros componentes comunes pueden mencionarse también aceites base. Aquí son de mencionar por ejemplo agentes base minerales (aceites fundamentales), en particular aquellos del tipo de viscosidad "Solvent Neutral (SN) 500 a 2000", aceites base sintéticos a base de polimerizados de olefinas con  $M_N = 400$  a 1 800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenados o no hidrogenados), de polialfaolefinas o poliolefina internas así como aceites base sintéticos a base de alcoholes de cadena larga alcoxilados o fenoles. Así mismo son adecuados como otros aditivos polialquenol-polieteraminas, como se describe por ejemplo en la DE-199 16 512.2.

Puede fabricarse un producto de adición Mannich de la fórmula I.1



10

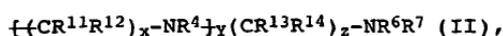
donde

$R^8$  representa un radical poli(iso)buteno con un peso molecular promedio aritmético de 300 a 3000,

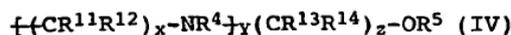
$R^9$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ,

$R^{10}$  representa H o Alquilo  $C_1-C_6$ ,

15  $R^1$  y  $R^2$  independientemente uno de otro representa alquilo  $C_6-C_{20}$ , cicloalilo  $C_6-C_{20}$ ,



o



donde  $R^4, R^5, R^{11}, R^{12}, R^{13}$  y  $R^{14}$  independientemente uno de otro representan H o alquilo  $C_1-C_6$ ,

20  $R^6$  y  $R^7$  independientemente uno de otro representan H, alquilo  $C_1-C_6$  o hidroxialquilo  $C_1-C_6$

x y z independientemente uno de otro representan un número de 1 a 20,

y representa un número de 0 a 5 y

m representa 0 o 1.

Respecto a los radicales preferidos  $R^8$  se remite a las observaciones de arriba.

25  $R^9$  representa preferiblemente metilo o etilo, de modo particular preferiblemente metilo.

m representa 0 o 1 y especialmente 0.

Respecto a los radicales preferidos  $R^1$  y  $R^2$  aplican las observaciones de arriba.

30 En una forma de operar particularmente preferida m representa 0,  $R^{10}$  representa H y tanto  $R^1$  como también  $R^2$  representan bien sea alquilo  $C_6-C_{10}$ , en particular representa alquilo  $C_8$ , especialmente representa 2-etilhexilo, o representa un grupo de la fórmula II, donde  $R^{11}, R^{12}, R^{13}$  y  $R^{14}$  representan H, y representa 0, z representa un número de 3 a 6 y  $R^6$  y  $R^7$  representan independientemente uno de otro H, alquilo  $C_1-C_6$  o hidroxialquilo  $C_1-C_6$ . Preferiblemente en ello tanto  $R^6$  como también  $R^7$  representan metilo, etilo, propilo, hidroximetilo o hidroxietilo.

Especialmente z representa 3 y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representa metilo. En el mismo caso se prefiere el empleo de un producto de adición de Mannich I.1, donde m representa 0 o 1, R<sup>9</sup> representa metilo, R<sup>10</sup> representa H, R<sup>1</sup> representa H y R<sup>2</sup> representa un grupo de la fórmula II, donde R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan H, y representa 0, z representa un número de 3 a 6 y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan independientemente uno de otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

- 5 Preferiblemente en ello tanto R<sup>6</sup> como también R<sup>7</sup> representan metilo, etilo, propilo, hidroximetilo o hidroxietilo. En especial z representa 3 y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan metilo, es decir tanto R<sup>1</sup> como también R<sup>2</sup> representan N,N-dimetilaminopropilo.

En una forma de operar así mismo preferida de modo particular, los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un radical alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, en particular representan un radical alquilo C<sub>8</sub>, especialmente 2-etilhexilo.

- 10 El empleo acorde con la invención del componente A o componente B o sus mezclas conduce a una clara disminución de la formación de depósitos en las toberas de inyección de combustible de motores Otto de inyección directa de combustible.

Los siguientes ejemplos deberían ilustrar la invención, aunque sin limitarla.

### Ejemplos

- 15 I. Producción de 4-poliisobutenfenol y de 2-metil-4-poliisobutenfenol

#### 1.1 Producción de 4-poliisobutenfenol

La producción ocurrió partiendo de fenol y Glissopal 1000 según uno de los métodos descritos en DE-OS 19948111

- 20 En un matraz de cuatro cuellos de 4 litros se fundieron 203,9 g de fenol bajo nitrógeno a 40 a 45 °C. Se añadieron goteando 95,5 g de producto de adición de BF<sub>3</sub>-dietiléter y se enfrió a 20 a 25 °C. Se añadieron por goteo 998 g de poliisobuteno con M<sub>N</sub> = 1 000 y una proporción de dimetilvinilideno de 85 %, disueltos en 1 800 ml de hexano, dentro de un periodo de 3 horas a 20 a 25 °C. Se agitó adicionalmente durante la noche. A continuación se terminó la reacción mediante adición de 500 ml de solución de amoníaco al 25%. Se separó la fase orgánica y a continuación se lavó 7 veces con 500 ml de agua, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se eliminó solvente bajo vacío: 1 060 g de aceite (poliisobutenfenol).

- 25 NMR: 7,2 ppm (duplete, 2H), 6,7 ppm (duplete, 2H), 4,8 ppm (singlete, amplitud 1H), 1,75 ppm (singlete, 2H), 1,5-0,5 ppm (singlete, 165H).

Esto corresponde a un M<sub>N</sub> de los radical alquilo de 1 150. En el rango de 7,1 a 6,75 se encuentran pequeñas señales, que expresan que aparte del producto principal (p-poliisobutenfenol) surge 5 a 10 % de fenol 2,4- sustituido, lo cual concuerda con la pequeña elevación del peso molecular hallada.

- 30 I.2 producción de 2-metil-4-poliisobutenfenol

La producción ocurrió partiendo de cresol y Glissopal 1000 según uno de los métodos descritos en DE-OS 19948111.

- 35 En un matraz de cuatro cuellos de 4 litros se fundieron 234,3 g de cresol bajo nitrógeno a 40 a 45 °C. Se añadieron por goteo 95,5 g de producto de adición de BF<sub>3</sub>-dietiléter y se enfrió a 20 a 25 °C. Se añadieron por goteo 998 g de poliisobuteno con M<sub>N</sub> = 1 000 y una proporción de dimetilvinilideno de 85 %, disuelto en 1 800 ml de hexano, dentro de un periodo de 3 horas a 20 a 25 °C. Se agitó adicionalmente durante la noche. A continuación se terminó la reacción mediante adición de 500 ml de solución acuosa de amoníaco al 25%. Se separó la fase orgánica y a continuación se lavó por 7 veces con 500 ml de agua, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se eliminó el solvente al vacío. Se obtuvo el 2-metil-4-poliisobutenfenol en forma de un aceite.

- 40 II. Reacción de poliisobutenfenoles hasta dar productos de adición de Mannich I

#### II.1 Reacción del poliisobutenfenol de I.1 con paraformaldehído y N,N-bis[3-(N',N'-dimetilamino)propil]amina

- 45 En un matraz de 1 litro con separador de agua se colocaron 219,8 g de 4-poliisobutenfenol de I.1 en 1000 ml de xileno. Se le añadieron 15,1 g de paraformaldehído y se calentó por 1 h a 90 °C. A continuación se añadieron rápidamente 93,9 g de N,N-bis [3-(N',N'-dimetilamino)propil]amina, de lo cual se separaron 8 ml de fase acuosa. Se evaporó la solución en un evaporador rotativo a 145 °C y 5 mbar. Se obtuvo con un rendimiento de 278,4 g una mezcla de productos de 10 % de poliisobutifenol monoaminoalquilado y 90 % de poliisobutifenol

bisaminoalquilado, como un aceite claro. La identificación de los productos mono- o bien bisaminometilados ocurrió por medio de desplazamiento del protón bencílico (aromático-CH<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>) en el espectro 1H-NMR.

II.2 Reacción del poliisobutenfenol de I.1 con paraformaldehído y N,N-di(2-etilhexil)amina

5 De manera análoga a II.1 se hizo reaccionar el poliisobutenfenol de I.1 con paraformaldehído y N,N-di(2-etilhexil)amina en una relación molar de 1:1,2:1,2. La reacción arrojó una mezcla de productos de 90 % de poliisobutenfenol monoaminoalquilado y 4 % de poliisobutenfenol bisaminoalquilado.

II.3 Reacción del poliisobutenfenol de I.1 con paraformaldehído y N,N-di(2-etilhexil)amina

10 De manera análoga a II.1 se hizo reaccionar el poliisobutenfenol de I.1 con paraformaldehído y N,N-di(2-etilhexil)amina en una relación molar de 1:2,4:2,4. La reacción arrojó una mezcla de producto de 20 % de poliisobutifenol monoaminoalquilado y 80 % de poliisobutifenol bisaminoalquilado.

II.4 Reacción de poliisobutencresol de I.2 con paraformaldehído y N',N'-3-(dimetilamino)propilamina

De manera análoga a II.1 se hizo reaccionar N',N'-3-(dimetilamino)propilamina con el poliisobutencresol de I.2 en una relación molar de cresol a amina a aldehído de 1:1:1. Se obtuvo el cresol monoaminometilado en un rendimiento de 80 %. No se obtuvo cresol bisaminometilado.

15 III. Prueba de motor

Motor de prueba:

Como motor de prueba se empleó un motor moderno Otto de inyección directa de combustible, cuya geometría de cilindro está acondicionada de modo que tiene lugar la distribución homogénea de combustible. Las pruebas fueron ejecutadas en un ambiente magro.

20	Tipo:	cuatro cilindros, cuatro tiempos, 2,0 l
	Cilindrada:	1998 cm <sup>3</sup>
	Bujías/cilindro:	1
	Válvulas/cilindro:	4
	Perforación:	86 mm
25	Carrera:	86 mm
	Sistema de inyección de combustible:	conducto común de alta presión DI
	Presión de inyección de combustible:	aproximadamente 100 bar
	Temperatura del líquido frío:	90 °C
	Temperatura de aceite:	94 °C
30	Ciclo de prueba:	M 102 E (CEC F-05-A-93), 100 h
	Combustible:	Superplus libre de azufre según DIN EN 228

El combustible fue mezclado con 5 diferentes paquetes de aditivo y sometido al ciclo de prueba arriba mencionado. A continuación se valoró el aspecto de la tobera interna de inyección de combustible.

35 Paquetes de aditivos: todos los paquetes de aditivos contenían, aparte de los aditivos indicados, como solvente una mezcla de xileno y parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>.

## ES 2 381 464 T3

5	<p>Paquete de aditivos 1 (comparación)</p> <p>Paquete de aditivos 2 (comparación)</p> <p>Paquete de aditivos 3</p>	<p>- 39 % en peso de producto de adición de Mannich a*</p> <p>- 17 % en peso de polipropoxilato- éter de alcohol graso</p> <p>- 44 % en peso de solvente</p> <p>- 39 % en peso de producto de adición de Mannich b**</p> <p>- 17 % en peso de polipropoxilato- éter de alcohol graso</p> <p>- 44 % en peso de solvente</p> <p>- 39 % en peso de producto de adición de Mannich c***</p> <p>- 17 % en peso de polipropoxilato- éter de alcohol graso</p> <p>- 44 % en peso de solvente</p>
10	<p>Paquete de aditivos 4</p> <p>Paquete de aditivos 5</p>	<p>- 9 % en peso de tridecilamina</p> <p>- 36 % en peso de producto de adición de Mannich a*</p> <p>- 15 % en peso de polipropoxilato- éter de alcohol graso</p> <p>- 40 % en peso de solvente</p> <p>- 9 % en peso de etilhexilamina</p> <p>- 36 % en peso de productos de adición de Mannich a*</p> <p>- 15 % en peso de polipropoxilato- éter de alcohol graso</p> <p>- 40 % en peso de solvente</p>

\* producto de adición de Mannich a: producto de adición de Mannich de la fórmula I con

$$m = 0$$

20

$$n = 1$$

$R^8$  = radical derivado de poliisobuteno reactivo

$$R^{10} = H$$

$$R^1, R^2 = \text{metilo}$$

25

El producto de adición de Mannich a es obtenible mediante reacción de poliisobutenfenol del ejemplo I.1 con formaldehído y dimetilamina en cantidades aproximadamente equimolares.

\*\* Producto de adición de Mannich b: producto de adición de Mannich de la fórmula I con

$$m = 0$$

$$n = 1$$

30

$R^8$  = radical derivado de poliisobuteno de baja reactividad

$$R^{10} = H$$

$$R^1 = H$$

$R^2 = 3\text{-N,N-dimetilaminopropilo}$

el producto de adición de Mannich b es obtenible mediante reacción según WO 01/42399, p. 16.

\*\*\* Producto de adición de Mannich c: producto de adición de Mannich de la fórmula I con

5

$m = 0$

$n = 2$

$R^8 =$  radical derivado de poliisobuteno reactivo

$R^{10} = H$

$R^1, R^2 = 3\text{-N,N-dimetilaminopropilo}$

10 El producto de adición de Mannich c es obtenible mediante reacción según II.1.

Paquete de aditivo Nr.	Tasa de dosificación [mg/kg]	Aspecto en el interior de la tobera de inyección de combustible
-	-	Fuerte deposición
1	500	Fuerte deposición
2	500	Fuerte deposición
3	500	Limpio
4	550	Limpio
5	550	Ligera deposición

Como muestra la prueba de motores, los componentes A y B empleados de acuerdo con la invención de los paquetes de aditivos 3 a 5, contrario los aditivos del estado de la técnica, esencialmente impiden la aparición de depósitos en el compartimiento del motor de motores Otto de inyección directa de combustible.

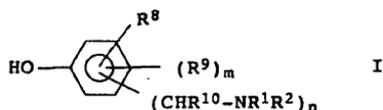
15

20

REIVINDICACIONES

1. Empleo de

- un componente B, que contiene al menos un producto de adición de Mannich de la fórmula I



5 donde

$R^1$  y  $R^2$  son independientemente uno de otro como se define  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  del componente A,

$R^8$  representa un radical poliisobuteno,

$R^9$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ,

$R^{10}$  representa H o alquilo  $C_1-C_6$ ,

10 m representa un número de 0 a (4-n) y

n representa un número de 1 a 3,

- o una mezcla el componente B con un componente A, que contiene al menos una amina de la fórmula  $NR^1R^2R^3$ , donde

15 cada  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representan en cada caso independientemente H, alquilo  $C_1-C_{20}$  o cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , donde dos radicales alquilo conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, pueden formar un anillo y donde los radicales alquilo y los cicloalquilo pueden estar interrumpidos por uno o varios grupos, que son elegidos de entre O y  $NR^4$  y/o pueden estar sustituidos por uno o varios grupos  $OR^5$  o  $NR^6R^7$ , donde  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  independientemente uno de otro son como se definen  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ ,

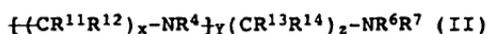
y/o

20 y donde el peso molecular de la amina  $NR^1R^2R^3$  en el componente A y/o la suma de los pesos moleculares de los radicales  $NR^1R^2$  en el componente B es de 120 a 1000 g/mol.

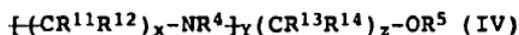
2. Empleo según una de las reivindicaciones 1 o 2 de un componente A y un componente B.

3. Empleo según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde en el componente A el peso molecular de la amina  $NR^1R^2R^3$  y/o en el componente B la suma de los pesos moleculares de los radicales  $NR^1R^2$  es de 180 a 600 g/mol.

25 4. Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, donde los radicales  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  en los componentes A y B representan independientemente uno de otro H, alquilo  $C_6-C_{20}$ , ciclo alquilo  $C_6-C_{20}$ ,



o



30 donde

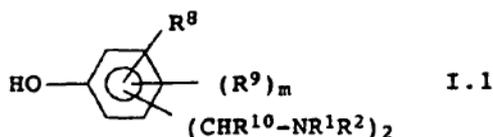
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representan independientemente en cada caso H o alquilo  $C_1-C_6$ ;

R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan independientemente uno de otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

x y z representan independientemente uno de otro un número de 1 a 20 y

y representa un número de 0 a 10.

- 5 Empleo según una de las reivindicaciones precedentes donde R<sup>8</sup> representa un radical poliisobuteno, que se deriva de poliisobutenos reactivos.
- 6 Empleo según una de las reivindicaciones precedentes donde en el componente B, R<sup>8</sup> está en posición para respecto al grupo OH.
- 7 Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, donde se emplean componente A y componente B en una relación del peso de 20:1 a 1:20.
- 10 8. Empleo según una de las reivindicaciones precedentes en forma de un concentrado combustible, que contiene un componente A y/o un componente B en una cantidad de 0,1 a 80 % en peso.
9. Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, donde como componente B se emplea al menos un producto de adición Mannich de la fórmula I.1



15 donde

R<sup>8</sup> representa un radical poliisobuteno con un peso molecular promedio aritmético de 300 a 3000,

R<sup>9</sup> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

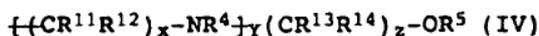
R<sup>10</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente uno de otro alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>,



20

o



donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan independientemente uno de otro H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan independientemente uno de otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

25 x y z representan independientemente uno de otro un número de 1 a 20,

y representa un número de 0 a 10 y

m representa 0 o 1.

10. Método para la disminución de los depósitos en motores Otto de inyección directa de combustible, en el cual se suministra un combustible que incluye un componente B sólo o en mezcla con el componente A, los cuales son como se define en una de las reivindicaciones precedentes y en el cual los motores Otto de inyección directa de combustible son operados en un valor Lambda de 0,9 a 9.

5 11. Método según la reivindicación 10, en el cual el combustible incluye un componente A y un componente B.