

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 491**

51 Int. Cl.:

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 10/10 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

C10L 10/18 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09705025 .6**

96 Fecha de presentación: **29.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2240519**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2010**

54 Título: **Poliisobutenaminas y su uso como detergentes en combustibles**

30 Prioridad:
01.02.2008 EP 08101217

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
FEHR, Erich K.;
POSSELT, Dietmar;
SPANG, Peter;
SCHWAHN, Harald y
WALTER, Marc

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

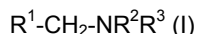
ES 2 383 491 T3

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

Poliisobutenaminas y su uso como detergentes en combustibles

La presente invención se refiere a nuevas poliisobutenaminas de la fórmula general I



5 en la cual

la variable R¹ representa un residuo de poliisobutilo derivado de isobuteno y hasta en 20 % en peso de n-buteno, el cual tiene un peso molecular promedio en número M_n de 600 a 770 y

10 las variables R² y R³ representan independientemente entre sí hidrógeno, un residuo alquilo de C₁-C₁₈, alqueno de C₂-C₁₈, cicloalquilo de C₄-C₁₈, alquilarilo de C₁-C₁₈, hidroxialquilo de C₁-C₁₈, poli(oxi-alquilo), polialquilenpoliamina o un residuo de polialquilenimina o representan juntos con el átomo de nitrógeno al que están enlazados un anillo heterocíclico

las cuales se generaron por reacción de un poliisobuteno que tiene al menos una de las siguientes propiedades:

[a] fracción de enlaces dobles de vinilideno de al menos 60 % molar, respecto del poliisobuteno;

[b] contenido de unidades de isobuteno en el esqueleto polimérico de poliisobuteno de al menos 85 % en peso;

15 [c] polidispersidad de 1,05 a 7

con monóxido de carbono e hidrógeno en una reacción de hidroformilación en presencia de un catalizador de hidroformilación y sometimiento del oxo-producto intermedio producido de esta manera a una aminación con reducción en presencia de hidrógeno, de un compuesto de nitrógeno adecuado y de un catalizador adecuado.

20 La presente invención también se refiere a composiciones combustibles, principalmente a aquellos con un contenido de alcoholes de C₁-C₄ que contienen las poliisobutenaminas en una cantidad efectiva como detergentes.

La presente invención también se refiere al uso de estas poliisobutenaminas como aditivos de combustibles para mejorar la compatibilidad de los detergentes con aceites portadores, principalmente a bajas temperaturas, y/o para mejorar la compatibilidad en las composiciones combustibles que contienen una fracción de carburante mineral y alcoholes de C₁-C₄.

25 De la EP 0 244 616 A2 {1} se conocen polibutil- y poliisobutenaminas de la fórmula general R¹-CH₂-NR²R³, donde R¹ representa un residuo de polibutilo o poliisobutilo derivado de isobuteno y hasta 20 % en peso de n-buteno y tiene un peso molecular promedio en número M_n de 300-5000, preferentemente de 500-2500 y según los ejemplo experimentales de 900-1000. Estas polibutil- y poliisobutenaminas pueden obtenerse mediante hidroformilación de los poli(iso)butenos que les sirven de fundamento y a continuación una aminación con hidrogenación de los oxo-productos contenidos. Se recomienda como detergentes de combustibles con efecto de limpieza, o de mantenimiento de limpieza, de las válvulas.

35 En la WO 2004/087808 A1 {2} se describen formulaciones de polialquenenaminas y solventes con propiedades mejoradas a bajas temperaturas las cuales encuentran expresión en un *cloud point* (punto de enturbiamiento) más bajo, en un *pour point* (punto de vertido) más bajo y/o una estabilidad mejorada durante el almacenamiento a bajas temperaturas de la formulación. Los polialquenos que sirven de fundamento para estas polialquenenaminas tienen un peso molecular promedio en número M_n de principalmente "aproximadamente 500 a aproximadamente 5000 o aproximadamente 800 a 1200, o 850 a 1100, como por ejemplo aproximadamente 1000". Preferentemente, este polialqueno es un poliisobuteno. Un método preferido para la preparación de polialquenenaminas a base de poliisobuteno es la hidroformilación del poliisobuteno que sirve de fundamento y la subsiguiente aminación con reducción del oxo-producto intermedio. Las poliisobutenaminas concretas, divulgadas en los ejemplos experimentales, tienen un peso molecular promedio en número M_n de 950 o 1000. Las formulaciones de este tipo de polialquenenaminas y solventes pueden emplearse como aditivos en los carburantes Otto, principalmente para mejorar el efecto de limpieza de sistemas de entrada que tienen carburantes de Otto, en cuyo caso estos carburantes de Otto también pueden contener cantidades preponderantes de alcoholes de C₁-C₄, por ejemplo 15 % en volumen de metanol, 65 % en volumen de etanol, 20 % en volumen de isopropanol, 15 % en volumen de ter.-butanol o 20 % en volumen de isobutanol.

La US 2006/0277820 A1 {3} divulga aditivos para controlar sedimentaciones en motores Otto que comprende una mezcla de poliisobutenaminas del peso molecular promedio de aproximadamente 700 a 1000, principalmente de aproximadamente 800 (en cuyo caso no es claro si se trata del peso molecular promedio en número o del peso molecular promedio en peso), y bases de Mannich. No dan indicaciones sobre la estructura o la manera de preparar las poliisobutenaminas; La referencia hecha a la poliisobutenamina "PURAD 6847/2 [BASF, Alemania]" no se basa en un producto accesible al público en el comercio.

La WO 03/085011 A1 {6} describe poliisobutenaminas que pueden obtenerse de maneras diferentes de producción respecto de la introducción de la función amino con una distribución estrecha y su uso como aditivos detergentes en composiciones carburantes. En el ejemplo de preparación 1 se divulga un poliisobuteno con un peso molecular promedio en número M_n de 670, el cual se transforma a continuación en la poliisobutenamina correspondiente mediante una reacción de hidrobromación. Esta poliisobutenamina no contiene un átomo de carbono incorporado adicionalmente tal como es el caso en la hidroformilación de poliisobutenos con subsiguiente aminación reductora. Sin embargo, el documento {6} también divulga la preparación posible de poliisobutenaminas generalmente mediante hidroformilación y aminación reductora a continuación, aunque solamente como una entre tantas posibilidades.

Sin embargo, los detergentes de carburantes de poliisobutenamina que se conocen del estado de la técnica aún necesitan mejorar en su espectro de acción. Si bien por lo regular tienen un efecto satisfactorio en la limpieza y en el mantenimiento de las válvulas de entrada y del sistema de entrada de los motores, aún presentan, sin embargo, déficits en su acción respecto de la compatibilidad de los detergentes con los aceites portadores, principalmente a bajas temperaturas y/o en su efecto respecto de la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcanoles de C_1-C_4 . Además, las poliisobutenaminas conocidas son casi siempre demasiado espesas (viscosas), de tal modo que al producirlas existen dificultades de capacidad debido a las cantidades restringidas en el tiempo que pueden fluir por los aparatos y ductos.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención, en un primer aspecto, proporcionar nuevas poliisobutenaminas como aditivos de carburante que, además de un efecto satisfactorio en la limpieza y mantenimiento de la misma de las válvulas de entrada y del sistema de entrada de los motores, produzcan un mejoramiento de la compatibilidad de los detergentes con aceites portadores, ante todo con aceites vehículos de poliéter y poliéteraminas, principalmente a bajas temperaturas.

Por lo tanto, en un segundo aspecto era objetivo de la presente invención proporcionar nuevas poliisobutenaminas como aditivos de carburantes que, además de un efecto satisfactorio en la limpieza y en el mantenimiento de las válvulas de entrada y del sistema de entrada de los motores, produzcan un mejoramiento de la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcanoles de C_1-C_4 . Por "fracción de carburante mineral" deben entenderse aquí los componentes de carburante a base de hidrocarburos que provienen de petróleo en el que estos se basan o de los componentes de carburante generados sintéticamente.

Por lo tanto, en un tercer aspecto era objetivo de la presente invención proporcionar nuevas poliisobutenaminas como aditivos de carburante que, además de un efecto satisfactorio en la limpieza y mantenimiento de la limpieza de las válvulas de entrada y del sistema de entrada de los motores, mejoran simultáneamente la compatibilidad de los detergentes con aceites vehículo, ante todo con aceites vehículo de poliéter y polieteramina, principalmente a bajas temperaturas, y mejoran la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcanoles de C_1-C_4 .

Por lo tanto, en un cuarto aspecto era objetivo de la presente invención proporcionar nuevas poliisobutenaminas que, además de un efecto satisfactorio en la limpieza y mantenimiento de la limpieza de las válvulas de entrada y del sistema de entrada de los motores, mejoran simultáneamente la compatibilidad de los detergentes con aceites vehículo, ante todo con aceites vehículo de poliéter y polieteramina, principalmente a bajas temperaturas, la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcanoles de C_1-C_4 y en tal caso son suficientemente fluidos (es decir, presentan una viscosidad suficientemente baja) para impedir dificultades de capacidad en su producción debido a cantidades de flujo, que están restringidas en el tiempo, por los aparatos y ductos.

Por consiguiente, se encontraron las poliisobutenaminas definidas al inicio, de la fórmula general I, y su uso como aditivos de carburantes para eliminar las deficiencias arriba descritas en el espectro de acción de los detergentes de carburante de poliisobutenamina.

El residuo de poliisobutilo R^1 en la fórmula general I se deriva de isobuteno y hasta 20 % en peso, preferentemente hasta 10 % en peso, principalmente hasta 5 % en peso, ante todo hasta 2 % en peso de n-buteno. Por n-buteno deben entenderse aquí todos los hidrocarburos de C_4 lineales, etilénicamente insaturados, principalmente 2-buteno y, ante todo, 1-buteno. El residuo de poliisobutilo R^1 también puede derivarse solo de isobuteno. El residuo R^1 representa de esta manera una cadena polimérica ramificada de manera más o menos regular que se compone preponderantemente de unidades de repetición de la fórmula $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-$, en cuyo caso, al

incorporar el 1-buteno a la estructura también pueden surgir unidades con partes lineales más largas de la fórmula -CH₂-(CH₃)₂-(CH₂)₄.

La variable R¹ tiene un peso molecular promedio en número M_n de 600 a 770, principalmente de 650 a 750, ante todo de 700 a 730. Un valor típico en este caso es M_n = 720. El peso molecular promedio en número M_n se define de manera conocida como la proporción de la masa de un polímero al número de las moléculas contenidas allí; es decir, el valor de medición depende del número de las macromoléculas y no de su tamaño. El peso molecular promedio en número M_n se determina usualmente mediante osmometría a presión de vapor o criometría. En contraste con esto, el peso molecular promedio en peso, M_w, depende del tamaño de las macromoléculas. El peso molecular promedio en peso M_w se determina usualmente por dispersión de luz o el equilibrio de sedimentación. Respecto de las definiciones matemáticas de M_n y M_w y de la realización de los métodos experimentales de determinación para M_n y M_w se hace referencia a los conocimientos técnicos especializados.

El residuo de poliisobutilo para la variable R¹ se genera de un poliisobuteno que presenta al menos una de las siguientes propiedades:

[a] Fracción de enlaces dobles de vinilideno de al menos 60 % molar, preferentemente de al menos 70 % molar, principalmente de al menos 80 % molar, ante todo de al menos 85 % molar, cada caso respecto del poliisobuteno;

[b] Contenido de unidades de isobuteno en la estructura polimérica de poliisobuteno de al menos 85 % en peso, preferentemente de al menos 90 % en peso, principalmente de al menos 95 % en peso, ante todo de al menos 98 % en peso:

[c] Polidispersidad de 1,05 a 7, preferentemente de 1,1 a 2,5, principalmente de 1,1 hasta menos de 1,9, ante todo de 1,1 hasta menos de 1,5.

El poliisobuteno empleado para la generación del residuo de poliisobutilo, para la variable R¹, tiene preferentemente, al mismo tiempo, las propiedades [a] y [b] o simultáneamente las propiedades [a] y [c] o simultáneamente las propiedades [b] y [c] o simultáneamente las propiedades [a], [b] y [c].

Los arriba mencionados poliisobutenos con las propiedades [a] y/o [b] y/o [c] son por lo regular los poliisobutenos llamados "altamente reactivos" los cuales se distinguen principalmente por un alto contenido de enlaces dobles dispuestos en los extremos, es decir enlaces dobles de vinilideno alfa-olefínicos. Poliisobutenos altamente reactivos adecuados son, por ejemplo, poliisobutenos que tienen una fracción de enlaces dobles de vinilideno de al menos 60 % molar, preferentemente de al menos 70 % molar, principalmente de al menos 80 % molar, ante todo de al menos 85 % molar. También se prefieren poliisobutenos que tienen estructuras poliméricas preponderantemente uniformes. Estructuras poliméricas preponderantemente uniformes tienen principalmente tales poliisobutenos que se componen en al menos 85 % en peso, preferentemente en al menos 90 % en peso, principalmente en al menos 95 % en peso, ante todo en al menos 98 % molar de unidades de isobuteno. Además los poliisobutenos altamente reactivos tienen normalmente una polidispersidad en el rango de 1,05 a 7, preferentemente de 1,1 a 2,5, principalmente de 1,1 hasta menos de 1,9, ante todo de 1,1 hasta menos de 1,5. Por polidispersidad se entiende el cociente de dividir el peso molecular promedio en peso M_w por el peso molecular promedio en número M_n.

Para la preparación de las poliisobutenaminas de la fórmula general I de acuerdo con la invención preferentemente se hacen reaccionar los poliisobutenos altamente reactivos mencionados con monóxido de carbono e hidrógeno en una reacción de hidroformilación en presencia de un catalizador de hidroformilación, por ejemplo un catalizador de rodio o de cobalto, y opcionalmente de solventes inertes adecuados, por ejemplo hidrocarburos, típicamente a 80 hasta 200°C y presiones de CO/H₂ de hasta 600 bar y los oxo-productos intermedios así preparados se someten a una aminación reductora en presencia de hidrógeno, de un compuesto adecuado de nitrógeno, de un catalizador adecuado, por ejemplo níquel raney o cobalto raney, y opcionalmente de solventes inertes adecuados, por ejemplo alcoholes y/o hidrocarburos, típicamente a 80 hasta 200°C y presiones de hidrógeno de hasta 600 bar, principalmente 80 a 300 bar. La agrupación CH₂ en la fórmula I, que se genera como miembro puente entre el residuo de poliisobutilo R¹ y la agrupación que contiene nitrógeno -NR²R³ y es determinante para las propiedades estructurales, resulta del monóxido de carbono introducido a la etapa de hidroformilación. Los pasos mencionados de la hidroformilación y de la aminación reductora para la generación de las poliisobutenaminas I de la invención son bien conocidos para el experto en la materia y se describen detalladamente, por ejemplo, en {1}. La preparación de los poliisobutenos altamente reactivos empleados es bien conocida para el experto en la materia, se efectúa preferentemente mediante polimerización catiónica de isobuteno puro o de una corriente industrial de hidrocarburo de C₄ que es rica en isobuteno y contiene además esencialmente 1-buteno, 2-buteno y butano, por ejemplo refinado I, en presencia de trifluoruro de boro o de un complejo de trifluoruro de boro como catalizador.

Aminas adecuadas, de las cuales se deriva la agrupación que contiene nitrógeno -NR²R³ en la fórmula general I y que pueden emplearse en la reacción arriba descrita de hidroformilación para la preparación de las

poliisobutenaminas de la invención, son compuestos de la fórmula HNR^2R^3 . Las variables R^2 y R^3 son aquí iguales o independientes entre sí y representan:

(1) Hidrógeno;

5 (2) Un residuo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; como ejemplos de residuos alquilo adecuados pueden mencionarse residuos de alquilo de cadena recta o ramificados con 1 a 18 átomos de C como metilo, etilo, iso- o n-propilo, n-, iso-, sec.- o ter.-butilo, n- o iso-pentilo; además n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo así como análogos de los mismos, ramificados una o varias veces; así como residuos correspondientes en los cuales la cadena de carbono tiene uno o varios puentes de éter;

10 (3) un residuo de alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$; como ejemplos de residuos de alqueno adecuados pueden mencionarse los análogos mono- o poli-insaturados, preferentemente mono- o bisaturados de los residuos de alquilo arriba mencionados con 2 a 18 átomos de carbono, en cuyo caso el enlace doble puede encontrarse en cualquier posición de la cadena de carbono;

15 (4) un residuo de cicloalquilo de $\text{C}_4\text{-C}_{18}$; como ejemplos pueden nombrarse ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo, así como los análogos sustituidos con 1 a 3 residuos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ de los mismos, en cuyo caso los residuos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ preferentemente se seleccionan entre metilo, etilo, iso- o n-propilo, n-, iso-, sec.- o ter.-butilo;

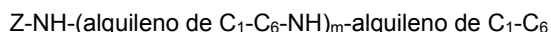
(5) un residuo alquil(de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$)arilo, en cuyo caso el grupo de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ es tal como se define arriba y el grupo arilo se deriva de grupos aromáticos o heteroaromáticos, mono- o bicíclicos, condensados o no condensados, de 4 a 7 miembros, tales como fenilo, piridilo, naftilo y bifenililo.

20 (6) un residuo alqueniil(de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$)arilo en cuyo caso el grupo alqueniilo de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ es tal como se define arriba y el grupo arilo también es como se define arriba.

(7) un residuo hidroxialquilo (de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$), en cuyo caso este corresponde a los análogos hidroxilados en el extremo una o varias veces, preferentemente una vez, principalmente una vez, de los residuos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ de arriba, por ejemplo 2-hidroxietilo y 3-hidroxipropilo;

25 (8) un residuo poli(oxialquilo) opcionalmente hidroxilado el cual puede obtenerse por alcoxilación del átomo de nitrógeno con 2 a 10 grupos alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_4$, en cuyo caso átomos individuales de carbono pueden llevar opcionalmente otros grupos hidroxilo; grupos alcoxi preferidos comprenden grupos metoxi, etoxi y n-propoxi;

(9) un residuo de polialquilenopoliamina de la fórmula



donde

30 m significa un número entero de 0 a 5, Z representa hidrógeno o alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ y alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ designa residuos como metilo, etilo, iso- o n-propilo, n-, iso-, sec.-o ter.-butilo, n- o iso-pentilo o n-hexilo, y alquilenos de $\text{C}_1\text{-C}_6$ representa los análogos correspondientes de estos residuos que forma puente;

(10) un residuo de polialquilenimina compuesto de 1 a 10 grupos de alquilen(de $\text{C}_1\text{-C}_4$)imina, principalmente grupos de etilenimina;

35 u

(11) conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, representa un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, opcionalmente sustituido, eventualmente sustituido con uno a tres residuos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, el cual opcionalmente lleva otro heteroátomo de anillo, como O o N.

Ejemplos típicos de compuestos adecuados de la fórmula HNR^2R^3 son:

40 - amoniaco;

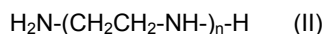
- aminas primarias como metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec.-butilamina, ter.-butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclopentilamina y ciclohexilamina; así como aminas primarias con funciones de oxígeno de éter o de hidroxilo de la fórmula $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_2$, $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{HO-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ y $\text{HO-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_2$;

5 - aminas secundarias como, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, metiltilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, diisobutilamina, di-sec.-butilamina, di-ter.-butilamina, dipentilamina, dihexilamina, dicitilopentilamina, dicitilohexilamina y difenilamina; así como aminas secundarias con funciones de oxígeno de éter o de hidroxilo de la fórmula $(\text{CH}_3\text{-OC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$, $(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_4\text{H}_8)_2\text{NH}$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{HO-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$ y $(\text{HO-C}_4\text{H}_8)_2\text{NH}$;

- aminas heterocíclicas como pirrolidina, piperidina, morfolina y piperazina así como sus derivados sustituidos como N-alquil-C₁-C₆-piperazina y dimetilmorfolina;

10 - poliaminas tales como, por ejemplo, alquilen-C₁-C₄-diaminas, di-alquilen-C₁-C₄-triaminas, tri- alquilen- C₁-C₄-tetraminas y análogos superiores; así como polietileniminas, preferible oligoetileniminas que se componen de 1 a 10, preferible 2 a 6 unidades de etilenimina; Ejemplos de poliaminas y poliiminas adecuadas son n-propilendiamina, 1,4-butandiamina, 1,6-hexandiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y polietileniminas así como sus productos de alquilación como, por ejemplo, 3-(dimetilamino)-n-propilamina, N,N-dimetiletilediamina, N,N-dietiletilediamina y N,N,N',N'-tetrametildietilentriamina; también es adecuada la etilendiamina.

15 En una forma particularmente preferida de realización, la presente invención se refiere a poliisobutenaminas de la fórmula general I, en la que la agrupación $\text{-NR}^2\text{R}^3$ se ha generado a partir de amoniaco o de una poliamina de la fórmula general II



En la cual la variable n representa una número entero de 1 a 5.

20 En otra forma particularmente preferida de realización, la presente invención se refiere a poliisobutenaminas de la fórmula general I con una viscosidad cinemática de 70 a 200, principalmente 80 a 150, ante todo 90 a 120 cSt, respectivamente medida en forma no diluida a 100°C. Valores de viscosidad de este tipo para las poliisobutenaminas I se encuentran con frecuencia en el rango de 95 a 105 cSt. La medición de las viscosidades cinemáticas se efectúa aquí usualmente en un viscosímetro Ubbelohde.

25 Para el ajuste de la viscosidad comparativamente baja de las poliisobutenaminas de la invención de la fórmula general I es determinante la totalidad de las características estructurales de estos polímeros. Magnitudes que influyen son la longitud (expresada por el peso molecular promedio numérico M_n), la regularidad de las ramificaciones de la cadena polimérica, así como su punto de enlace con la agrupación $\text{CH}_2\text{-NR}^2\text{R}^3$. Es decir que es diferente si la cadena polimérica está estructurada sólo a base de unidades de isobuteno (o sea, si presenta un modelo de ramificación regular) o si también están incorporadas unidades lineales de n-buteno (como perturbación del modelo de ramificación). Del mismo modo influye también en la viscosidad del polímero la polidispersidad (o sea, el cociente de dividir el peso molecular promedio en peso por el promedio numérico m del peso molecular M_w / M_n). Otra influencia resulta del tipo y tamaño de la agrupación NR^2R^3 en la cadena polimérica. Para el ajuste del rango de viscosidad deseado es necesaria una adecuación de todas las características estructurales deseadas entre sí en el contexto de las presentes definiciones de estas características estructurales. Esta adecuación no es previsible ni calculable con antelación.

40 Además de la ventaja mecánica pura de mejor circulación por los aparatos y ductos, la viscosidad también ejerce de manera ventajosa imprevisible una influencia sobre el modo de acción de las poliisobutenaminas de la fórmula general I de la invención como aditivos de carburante. De esta manera, las poliisobutenaminas I muestran un efecto incrementado una vez más en la reducción del pegado en las válvulas, en el mejoramiento de la compatibilidad de los detergentes con aceites vehículo, principalmente a bajas temperaturas, y en el mejoramiento de la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcoholes de C₁-C₄, cuando presentan una viscosidad cinemática de 70 a 200, principalmente 80 a 150, ante todo 90 a 120 cSt, respectivamente medida en forma no diluida a 100°C, sin que por esto se vea perjudicado su buen efecto en la limpieza y mantenimiento de limpieza de las válvulas de entrada y del sistema de entrada de los motores.

50 Las poliisobutenaminas de la invención de la fórmula general I son adecuadas de manera sobresaliente como aditivos de carburante con efecto detergente. Por eso también son objeto de la presente invención composiciones carburantes, principalmente aquellas con un contenido de alcoholes de C₁-C₄, que contienen al menos una poliisobutenamina de la fórmula general I en una cantidad efectiva como detergente. Además de su efecto satisfactorio hasta sobresaliente en la limpieza y mantenimiento de la limpieza de las válvulas de entrada y del sistema de entrada de los motores, ejercen una serie de otros efectos ventajosos como aditivos de carburante: reducen la pegajosidad de válvulas y/o mejoran la compatibilidad de los detergentes con aceites vehículo, ante todo aceites vehículo de poliéter y polieteramina, principalmente a bajas temperaturas, y/o mejoran la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcoholes de C₁-C₄. No queda en último lugar que son suficientemente fluidos (es decir que presentan una viscosidad suficientemente baja), de modo

que se evitan las dificultades en la capacidad durante su producción debido a cantidades de flujo limitadas en el tiempo a través de aparatos y ductos incluso al usar conjuntamente solventes o diluyentes inertes; la viscosidad comparativamente baja también repercute de manera imprevisiblemente ventajosa en su manera de actuar como aditivo de carburante.

- 5 Por "pegajosidad de válvulas" (también llamada "atascamiento de la válvula") el experto en la materia entiende que las válvulas ya no cierran en los cierres de válvula debido a la adherencia de residuos pegajosos, principalmente de detergentes de carburante, de modo que el motor puede iniciarse solo con retardo o ya no puede iniciarse.

10 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención el uso de las poliisobutenaminas de la fórmula general I de la invención como aditivos de carburante para mejorar la compatibilidad de los detergentes con aceites vehículo, ante todo aceites vehículo de poliéter y polieteramina, principalmente a bajas temperaturas. Cuando no existe compatibilidad suficiente de detergentes con aceites vehículo en el sentido de la estabilidad durante el almacenamiento de las mezclas preparadas de manera homogénea a partir de los mismos, a bajas temperaturas surgen separaciones de fase o incluso turbiedades ya a temperatura ambiente. Por bajas temperaturas aquí deben entenderse las temperaturas a las que se exponen los paquetes de aditivos de carburante y de esta manera 15 carburantes reforzados durante el almacenamiento y el transporte; usualmente estas están en el rango de temperaturas de +10°C a -25°C, principalmente de 0°C a -20°C. En caso de mezclas inestables durante el almacenamiento, en caso de promotores de la disolución pueden adicionarse naturalmente solventes, por ejemplo hidrocarburos como xileno. Por supuesto, debido a razones económicas es válido evitar adiciones de solventes de este tipo.

20 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención el uso de las poliisobutenaminas de la fórmula general I de la invención como aditivos de carburante para mejorar la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcanoles de C₁-C₄. Si no existe compatibilidad suficiente de los aditivos de carburante con la fracción de carburante mineral así como los mencionados alcoholes inferiores en el sentido de la estabilidad de mezclas de éstos preparadas de manera homogénea, surgen turbiedades o ni siquiera 25 pueden prepararse las mezclas homogéneas. Este problema técnico surge principalmente al emplear carburante, que cada vez va a ganar más importancia en el futuro, hecho de fracción mineral y cantidades fuertemente preponderantes de alcohol inferior; un ejemplo de un carburante así es "E85", una mezcla de 85 % en volumen de etanol y 15 % en volumen de carburante mineral de Otto.

30 Por lo tanto, también es objeto de la presente invención el uso de las poliisobutenaminas de la fórmula general I de la invención como aditivos de carburante para el mejoramiento simultáneo de la compatibilidad de los detergentes con aceites vehículo, ante todo aceites vehículo de poliéter y polieteramina, principalmente a bajas temperaturas, y mejoramiento de la compatibilidad en composiciones carburantes, que contienen una fracción de carburante mineral y alcanoles de C₁-C₄.

35 Por composiciones carburantes se entienden en el contexto de la presente invención, preferentemente carburantes de Otto. Como carburantes de Otto se toman en consideración todas las composiciones carburantes de Otto usuales en el comercio. Como representantes típicos deben mencionarse aquí los carburantes básicos Eurosuper usuales en el mercado según EN 228. Además, las composiciones carburantes de Otto de la especificación según WO 00/47698 {4} también son posibles campos de aplicación para las poliisobutenaminas de la invención I.

40 Por ejemplo, puede mencionarse una composición carburante de Otto con un contenido de aromáticos de máximo 60 % en volumen, como por ejemplo máximo 42 % en volumen, y un contenido de azufre de máximo 2000, como por ejemplo máximo 150 ppm en peso.

45 El contenido de aromáticos de la composición carburante es preferentemente de máximo 50 % en volumen, principalmente 1 a 45 % en volumen, ante todo 5 a 40 % en volumen. El contenido de azufre del carburante de Otto es preferentemente de máximo 500 ppm en peso, principalmente 0,5 a 150 ppm en peso, ante todo 1 a 100 ppm en peso.

50 Además, la composición carburante de Otto puede contener, por ejemplo, un contenido de olefina de hasta 50 % en volumen, preferentemente de 0,1 a 21 % en volumen, principalmente de 2 a 18 % en volumen, un contenido de benceno de hasta 5 % en volumen, preferentemente 0 a 1,0 % en volumen, principalmente 0,05 a 0,9 % en volumen, y/o un contenido de hidrógeno de hasta 47,5 % en peso, como por ejemplo 0,1 a 2,7 % en peso o por ejemplo 2,7 a 47,5 % en peso (para composiciones carburantes de Otto que contienen de manera preponderante alcoholes inferiores).

55 Principalmente también pueden mencionarse tales composiciones carburantes de Otto que tienen simultáneamente un contenido de aromáticos de máximo 38 % en volumen, un contenido de olefinas de máximo 21 % en volumen, un contenido de azufre de máximo 50 ppm en peso, un contenido de benceno de máximo 1,0 % en volumen y un contenido de oxígeno de 0,1 a 47,5 % en peso.

La presión de vapor en verano de la composición carburante de Otto es usualmente de máximo 70 kPa, principalmente 60 kPa (respectivamente a 37°C).

La ROZ de la composición carburante de Otto es por lo regular de 75 a 105. Un rango usual para la MOZ correspondiente se encuentra en 65 hasta 95.

5 Las especificaciones mencionadas se determinan según métodos usuales (DIN EN 228).

Sin embargo, además del empleo en carburantes de Otto también es posible en principio un uso de las poliisobutenaminas I de la invención en otros tipos de carburante o combustible, por ejemplo combustible diesel, querosene o combustibles de turbina. También es concebible un empleo de composiciones lubricantes.

10 En una forma preferida de realización, las composiciones carburantes de la invención, principalmente las composiciones carburantes de Otto, contienen 0,1 a 95, particularmente preferible 1 a 90, muy particularmente preferible 5 a 90, principalmente 10 a 90, ante todo 50 a 90 % en volumen de alcanoles de C₁-C₄ componentes carburantes de alcohol inferior. Carburantes de este tipo se describen, por ejemplo, en la WO 2004/090079 {5}. Como alcanoles de C₁-C₄ se consideran metanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec.-butanol, ter.-butanol y principalmente etanol; también son posibles las mezclas de los alcanoles de C₁-C₄ mencionados como componentes carburantes- alcohol inferior. Además de los mencionados componentes carburantes-alcohol inferior, las composiciones carburantes de la invención también pueden contener además éteres con 5 o más átomos de carbono, por ejemplo éter de metil-ter.-butilo, en la molécula en una cantidad de hasta 30 % en volumen.

Las poliisobutenaminas de la invención de la fórmula general I pueden adicionarse a las composiciones carburantes a reforzarse de manera individual o en mezcla con otros componentes aditivos efectivos (co-aditivos).

20 Como ejemplos de co-aditivos de este tipo de las poliisobutenaminas de la invención pueden mencionarse diferentes aditivos con efecto detergente y/o con efecto inhibidor de desgaste del asiento de válvula (en lo sucesivo denominado conjuntamente como aditivos detergentes). Un aditivo así posee al menos un residuo de hidrocarburo hidrófugo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20 000 y al menos una agrupación polar seleccionada de:

25 (a) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, en cuyo caso al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

(b) grupos nitro, opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo;

(c) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, en cuyo caso al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

30 (d) grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o de metal alcalino-térreo;

(e) grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o alcalino-térreo;

(f) agrupaciones polioxi-alquileo de C₂ a C₄, que están terminadas con grupos hidroxilo, grupos mono-o poliamino, en cuyo caso al menos un átomo de carbono tiene propiedades básicas, o con grupos carbamato;

(g) grupos de ésteres de ácido carboxílico;

35 (h) a partir de agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

(i) agrupaciones generadas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

40 El residuo de hidrocarburo hidrófugo en los aditivos detergentes de arriba, el cual proporciona la suficiente solubilidad en el carburante, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20,000, principalmente de 113 a 10,000, ante todo de 300 a 5000. Como residuo de hidrocarburo hidrófugo típico, principalmente enlazado con los grupos polares (a), (c), (h) y (i), se toman en consideración los residuos de polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo respectivamente con M_n = 300 a 5000, principalmente 500 a 2500, ante todo 700 a 2300.

Como ejemplos de los grupos de arriba pueden mencionarse los siguientes:

45 Aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (a) son preferentemente polialquenmono- o polialquenpoliaminas a base de polipropeno o polibuteno o poliisobuteno convencionales (es decir, con dobles enlaces ubicados de manera

5 predominante en el medio) con $M_n = 300$ a 5000. Si en la preparación de aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces ubicados de manera preponderante en el medio (la mayoría en la posición beta y gamma), es apropiada la vía de preparación mediante cloración y aminación subsiguiente o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono para generar un compuesto de carbonilo o de carboxilo y aminación subsiguiente en condiciones de reducción (de hidrogenación). Para la aminación pueden emplearse aquí aminas como, por ejemplo, amoniaco, monoaminas o poliaminas, como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. En la WO-A-94/24231 principalmente se describen aditivos correspondientes a base de polipropeno.

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

Otros aditivos que contienen grupos monoamino (a) preferidos son los compuestos que pueden obtenerse de poliisobutenoepóxidos por reacción con aminas seguida de deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, tal como se describen principalmente en la DE-A-196 20 262.

15 Aditivos que contienen grupos nitro (b), opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos del grado de polimerización promedio $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal como se describen principalmente en WO-A-96/03367 y WO-A-96/03479. Estos productos de reacción representan por lo regular mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo, alfa, beta-dinitropoliisobuteno) y hidroxinitropoliisobutenos mezclados (por ejemplo alfa-nitro-beta-hidroxipoliisobuteno).

20

Aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (c) son principalmente productos de reacción de poliisobutenoepóxidos, que pueden obtenerse preferentemente de poliisobuteno, que presenta enlaces dobles ubicados de manera preponderante en los extremos, con $M_n = 300$ a 5000, con amoniaco, mono- o poliaminas, tal como se describen principalmente en EP-A-476 485.

25 Aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o de metal alcalino-térreo (d) son preferentemente copolímeros de olefinas de C_2 - C_{40} con anhídrido de ácido maléico con una masa molar total de 500 a 20 000, cuyos grupos carboxilo reaccionan con alcoholes o aminas total o parcialmente para generar sales de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y un residuo que permanece de los grupos carboxilo. Tales aditivos son conocidos principalmente de la EP-A-307 815. Aditivos de este tipo sirven principalmente para impedir el desgaste de asiento de válvula y pueden emplearse ventajosamente, tal como en la WOA-87/01126, en combinación con detergentes de carburantes usuales como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

30

Aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o de metal alcalino-térreo (e) son preferentemente sales de metal alcalino o alcalino-térreo de un éster alquilo de ácido sulfosuccínico, tal como se describe principalmente en la EP-A-639 632. Aditivos de este tipo sirven principalmente para impedir el desgaste de asiento de válvula y pueden emplearse ventajosamente en combinación con detergentes de carburantes usuales como poli(iso)buten-aminas o polieteraminas.

35

Aditivos que contienen agrupaciones de polioxi- alquileo de C_2 - C_4 (f) son preferentemente poliéteres o polieteraminas que pueden obtenerse por reacción de alcanoles de C_2 - C_{60} , alcandioles de C_6 - C_{30} , mono- o di-alquil(C_2 - C_{30})aminas, alquil(de C_1 - C_{30})ciclohexanoles o alquil(de 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 aminación reductora subsiguiente con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Productos de este tipo se describen principalmente en EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 y US-A-4 877 416. En el caso de poliéteres tales productos también tienen propiedades de aceite vehículo. Ejemplos típicos de estos son tridecanol- o isotridecanolbutoxilados, isononilfenolbutoxilados así como poliisobutenolbutoxilados y -propoxilados y los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

40

45

Aditivos que contienen grupos carboxilatos (g) son, ante todo, ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles o polioles de cadena larga, principalmente aquellos con una viscosidad mínima de $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 100°C , como se describen principalmente en DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos, como esterálcoholes o -polioles son adecuados ante todo representantes de cadena larga con, por ejemplo, 6 a 24 átomos de C. Representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitados del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Productos de este tipo también tienen propiedades de aceite vehículo.

50

Aditivos que contienen agrupaciones derivados de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (h) son preferentemente derivados correspondientes de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, los cuales pueden obtenerse por reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo que tiene $M_n = 300$ a

55

5000 con anhídrido de ácido maleico por vía térmica o mediante el poliisobuteno clorado. De particular interés son aquí derivados con poliaminas alifáticas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Aditivos de carburantes de este tipo se describen principalmente en US-A-4 849 572.

5 Aditivos que contienen agrupaciones (i) generadas mediante la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden provenir de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000. "Bases de Mannich-poliisobuteno" se describen principalmente en la EP-A-831 141.

10 Para definición más exacta de los aditivos de carburante individuales descritos se hace referencia expresa a las divulgaciones de los documentos arriba mencionados del estado de la técnica.

Las poliisobutenaminas I de la invención pueden combinarse además con otros componentes y aditivos usuales. Aquí pueden mencionarse en primer lugar aceites vehículo sin acción detergente sobresaliente.

15 Aceites vehículos minerales adecuados son fracciones que se producen durante el procesamiento de petróleo, como querosene o nafta, base lubricante pesada o aceites básicos con viscosidades como, por ejemplo, de la clase SN 500 - 2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos y alcoxicanolos. También es útil una fracción conocida como "hidrocrack oil" y producida durante la refinación de aceite mineral (sección de destilado al vacío con un rango de ebullición de aproximadamente 360 a 500°C, que puede obtenerse de aceite mineral natural hidrogenado catalíticamente a alta presión e isomerizado así como desparafinado). Asimismo son adecuadas mezclas de los aceites minerales vehículo arriba mencionados.

20 Ejemplos de aceites vehículo sintéticos que pueden usarse de acuerdo con la invención se seleccionan entre: poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternalolefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciados con alquilfenol y carboxilatos de alcanos de cadena larga.

25 Ejemplos de poliolefinas adecuadas son polímeros de olefinas con $M_n = 400$ a 1800, ante todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

30 Ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados son compuestos que contienen preferentemente agrupaciones de polioxi-alquileo de C_2-C_4 que pueden obtenerse mediante reacción de alcanos de C_2-C_{60} , alcanodiolos de C_6-C_{30} , mono- o di-alquil(de C_2-C_{30})aminas, alquil(de C_1-C_{30})ciclohexanos o alquil(de 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 caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora a continuación con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Productos de este tipo se describen principalmente en EPA-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 y US-A-4,877,416. Por ejemplo, pueden usarse como polieteraminas, poli-alquileo(de C_2-C_6)oxidaminas o derivados funcionales de las mismas. Ejemplos típicos de estas son tridecanol- o isotridecanolbutoxilados, isononilfenolbutoxilados así como poliisobutenolbutoxilados y -propoxilados así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

35 Ejemplos de carboxilatos de alcanos de cadena larga son principalmente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanos de cadena larga o polioles, tal como se describen principalmente en la DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o -polioles son adecuados ante todo representantes de cadena larga con, por ejemplo, 6 a 24 átomos de C. Representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del isooctanol, isononanol, isodecanol y del isotridecanol, como por ejemplo di-(n- o iso-tridecil)-ftalato.

40 Otros sistemas de aceite vehículos adecuados se describen, por ejemplo, en DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DEA-43 09 074, EP-A-0 452 328 y EP-A-0 548 617, a las cuales se hace aquí referencia expresa.

45 Ejemplos de aceites vehículo sintéticos particularmente adecuados son poliéteres iniciados con alcoholes que tienen aproximadamente 5 a 35, como por ejemplo aproximadamente 5 a 30, unidades de óxido de alquileo de C_3-C_6 , como se seleccionan, por ejemplo, entre las unidades de óxido de propileno, de óxido de n-butileno y de óxido de iso-butileno, o mezclas de los mismos. Ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados son alcanos de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, en cuyo caso el residuo alquilo de cadena larga representa principalmente un residuo de alquilo de cadena recta o ramificada de C_6-C_{18} . Como ejemplos preferidos pueden mencionarse tridecanol y nonilfenol.

50 Otros aceites vehículo adecuados son alquilfenoles alcoxilados, tal como se describe en la DE-A-10 102 913.

Otros aditivos usuales son inhibidores de corrosión, por ejemplo a base de sales de amonio de ácidos carboxílicos orgánicos con tendencia a la formación de película o de aromáticos en el caso de protección contra la corrosión de metales no ferrosos; antioxidantes o estabilizantes, por ejemplo a base de aminas como p-fenilendiamina, dicitohexilamina o derivados de las mismas o de fenoles como 2,4-di-ter.-butilfenol o ácido 3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenilpropiónico; des-emulsionantes; agentes antiestáticos, metalocenos como ferroceno; tricarbonilo de metiliciclopentadienilmanganeso; mejoradores de lubricación (aditivos de "lubricity) al como determinados ácidos grasos, ésteres de ácido alquenilsuccínico, aminas de bis(hidroxiálquilo) grasas, hidroxiacetamidas o aceite de ricino; así como colorantes (marcadores). Opcionalmente, también se adicionan aminas para disminuir el valor del pH del carburante.

Los componentes o aditivos pueden adicionarse a las composiciones carburantes de manera individual o como concentrado preparado previamente (paquete de aditivo) junto con las poliisobutenaminas I de la invención.

Las poliisobutenaminas de la invención de la fórmula general I se adicionan a las composiciones carburantes en una cantidad de 5 a 5000, preferentemente 10 a 2000, principalmente 25 a 1000, ante todo 50 a 500 ppm en peso, respectivamente indicadas como contenido de sustancia pura (es decir sin solvente ni diluyente) y respecto de la cantidad total de la composición carburante. Si se usan conjuntamente otros aditivos detergentes con agrupaciones polares (a) a (i), las ratas de dosificación arriba indicadas se refieren a la cantidad total de todos los detergentes de carburante incluidas las poliisobutenaminas I de la invención. Los otros componentes y aditivos mencionados se adicionan, cuando se desea, en cantidades usuales para estos.

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos de realización, no restrictivos:

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1: Preparación de una poliisobutenamina "P1" a partir de un poliisobuteno con un peso molecular promedio en número (M_n) de 720

En analogía al ejemplo de preparación 2 de {2} se calentaron 500 g de un poliisobuteno altamente reactivo, preparado a partir de isobuteno puro, con un peso molecular promedio numérico (M_n) de 720 y una fracción de enlace doble de vinilideno terminal de 81 % molar, 180 g de una mezcla de solventes de n-parafinas / naftenos así como 2,8 g octacarbonilo de cobalto por 5 horas a 185°C en un autoclave de 2,5 l con un agitador de elevación, revolviendo a 280 bar de CO/H₂ (1:1 vol./vol.). A continuación se enfrió la mezcla a temperatura ambiente, se retiró el catalizador con 400 ml de ácido acético acuoso al 10 % en peso y la mezcla se lava para volverla neutral. El oxo-producto resultante se trata con 1 l de amoniaco, 300 g de etanol y 100 g de cobalto Raney en un autoclave de ruedas de 5 l a una presión de hidrógeno de 200 bar a 180 °C por 5 horas. Después de enfriar la mezcla se filtró el catalizador, se evaporó el amoniaco excesivo y se destiló el solvente. Resultaron 520 g de una poliisobutenamina correspondiente con agrupación de CH₂NH₂ ubicada en el extremo con una viscosidad cinemática de 98 cSt, medida en forma no diluida a 100°C en un viscosímetro Ubbelohde.

Ejemplos de aplicación

En los ejemplos de aplicación siguientes se empleó respectivamente, para comparación, una poliisobutenamina "P2" de un poliisobuteno homólogo altamente reactivo, preparado a partir de isobuteno puro, con un peso molecular promedio en número (M_n) de 1000 con una agrupación CH₂NH₂ ubicada en el extremo. P2 presentó una viscosidad cinemática de 241 cSt, medida en forma no diluida a 100°C en un viscosímetro Ubbelohde.

Ejemplos 2a-2e: Limpieza de válvulas de entrada en motores Otto

La verificación de la limpieza de las válvulas de entrada en motores Otto se realizó con un motor de prueba Mercedes Benz M 111 según CEC F-20-A-98 (en el ejemplo 2a) o un motor de prueba Mercedes Benz M 102E según CEC F-05-A-93 (en los ejemplos 2b-2e). Como carburante básico sirvió un carburante Eurosuper según EN 228. Se midieron las sedimentaciones en las cuatro válvulas de entrada, a partir de lo cual se formó el valor promedio. En los ejemplos 2a y 2b se dosificaron solamente las poliisobutenaminas P1 o P2 puras, en los ejemplos 2c-2e respectivamente se dosificaron paquetes de aditivo usuales en el comercio o paquetes de aditivos reajustados usuales en el comercio que adicionalmente contenían aceites vehículo de poliéter, además de otros coaditivos en cantidad baja que no ejercían ninguna influencia a la limpieza de las válvulas de entrada. Las cantidades de dosificación de los respectivos aditivos indicadas en ppm en peso (indicado como contenido de sustancia pura, sin solventes) se refieren respectivamente a la masa total de la formulación de carburante de Otto empleada. La siguiente tabla 1 muestra los resultados de las mediciones.

Tabla 1: Mediciones de la limpieza de válvula de entrada

Ejemplos	Promedio de las sedimentaciones en mg/válvula
2a	Valor básico (Carburante sin aditivo)
	P1 (137 ppm en peso)
	P2 (137 ppm en peso)
2b	Valor básico (Carburante sin aditivo)
	P1 (109 ppm en peso)
	P2 (109 ppm en peso)
2c	Valor básico (Carburante sin aditivo)
	P1 (130 ppm en peso) + T1 (155 ppm en peso)
	P2 (130 ppm en peso) + T1 (155 ppm en peso)
2d	Valor básico (Carburante sin aditivo)
	P1 (118 ppm en peso) + T1 (49 ppm en peso)
	P2 (118 ppm en peso) + T1 (49 ppm en peso)
2e	Valor básico (Carburante sin aditivo)
	P1 (70 ppm en peso) + T1 (54 ppm en peso)
	P2 (70 ppm en peso) + T1 (54 ppm en peso)

"T1" es un aceite vehículo de poliéter usual en el comercio con la estructura de un tridecanol que ha reaccionado con 22 mol de óxido de butileno.

5 De los ejemplos 2a-2e se desprende claramente que en el contexto de la dispersión usual de los resultados, debido a la inexactitud de medición del método al emplear la poliisobutenamina P1 de la invención una efectividad comparable en el mantenimiento de limpieza del sistema de entrada tal como está presente en la poliisobutenamina P2 del estado de la técnica.

Ejemplos 3a y 3b: Comportamiento en el caso de pegarse las válvulas

10 La verificación del comportamiento al pegarse la válvula se efectuó mediante investigaciones en el ensayo de VW-Wasserboxer de acuerdo con CEC F-16-T-96. Como carburante básico sirvió un carburante Eurosuper según EN 228. Se verificó de acuerdo con los criterios del procedimiento de prueba si se efectuaba un "pasa" (sin pegarse la válvula en tres ciclos consecutivos del ensayo) o un "fallo" (pegado de válvula en el primero, segundo o tercero de los ciclos de ensayo consecutivos). El pegado de la válvula se hace notable en este caso porque el motor puede iniciar solo con retardo o no puede iniciar en lo absoluto. Para hacer posible una diferenciación se ensayó a propósito en la zona límite del pegado de válvula que se esperaba. Las cantidades de dosificación indicadas de los aditivos respectivos en ppm en peso (indicadas como contenido de sustancia pura, sin solventes) se refieren respectivamente a la cantidad total de la formulación de carburante Otto empleada. Las dos tablas siguientes muestran los resultados del ensayo.

Tabla 2: Ejemplo 3a - Ensayos de pegoteo de válvula con poliisobutenaminas puras

P2 (80 ppm en peso), en comparación	Fallo (pegado en el 2do ciclo de ensayo)
P1 (80 ppm en peso), según la invención	Pasa
P1 (160 ppm en peso), según la invención	Fallo (pegado en el 1er ciclo de ensayo)

En comparación con P2, la P1 de la invención, a una cantidad de dosificación igual, es menos susceptible a que se peguen las válvulas. El hecho que en principio no puede eliminarse la adherencia se demuestra en el ensayo con 160 ppm en peso de P1. Por esta razón, en la práctica siempre se usa adicionalmente aceite vehículo.

5 Tabla 3: Ejemplo 3b - Ensayos de pegoteo de válvula con mezclas de poliisobutenamina-aceite vehículo

P1 (154 ppm en peso) + T1 (15 ppm en peso)	Pasa
P2 (154 ppm en peso) + T1 (15 ppm en peso)	Fallo (pegado en el 1er ciclo de ensayo)
P2 (154 ppm en peso) + T1 (30 ppm en peso)	Fallo (pegado en el 1er ciclo de ensayo)
P2 (154 ppm en peso) + T1 (45 ppm en peso)	Pasa

"T1" es un aceite vehículo polietérico, usual en el comercio, con estructura de un tridecanol transformado con 22 moles de óxido de butileno.

Se puede evitar el pegado de válvula por adición de aceite vehículo, aunque en el caso de P2 del estado de la técnica, se necesita la cantidad triple de aceite vehículo de la que se necesita en el caso de P1 de la invención.

10 **Ejemplo 4:** Ensayos mixtos sobre la compatibilidad de detergentes con aceites vehículo a bajas temperaturas

La compatibilidad y estabilidad durante el almacenamiento de poliisobutenaminas y aceites vehículo de poliéter se investigaron a 20°C (temperatura ambiente), 0°C y -20°C. Para esto se mezclaron respectivamente 60 partes en peso de una solución de P1 o P2 al 50 % en peso en una mezcla de hidrocarburos usual para esto en calidad de diluyente con 40 partes en peso del aceite vehículo de poliéter T2 o T3 a las temperaturas indicadas y se evaluó visualmente la homogeneidad de la mezcla. "T2" es un aceite vehículo de poliéter usual en el comercio con la estructura de un tridecanol que ha reaccionado con 15 mol de óxido de propileno, "T3" es un aceite vehículo de poliéter usual en el comercio con la estructura de un tridecanol que ha reaccionado con 30 mol de óxido de propileno. Los aceites vehículo usados a base de óxido de propileno se conocen porque a bajas temperaturas surge fácilmente la separación de fases e incluso ya a temperatura ambiente. Estos efectos indeseados deben suprimirse en la práctica adicionando cantidades parcialmente considerables de solvente adicional, por ejemplo xileno. Los resultados de los ensayos mixtos se recopilan en la siguiente tabla.

Tabla 4: Ensayos de mezcla de poliisobutenaminas con aceites vehículo polietéricos

	20°C	0°C	-20°C
P1 + T2	solución transparente	solución transparente	solución transparente
P2 + T2	solución transparente	solución transparente	separación de fases
P1 + T3	solución transparente	solución transparente	solución transparente
P2 + T3	turbiedad	separación de fases	separación de fases

Los resultados muestran una ostensiblemente mejor compatibilidad de P1 de la invención, con los aceites vehículo polietéricos, en comparación con P2 del estado de la técnica.

25 **Ejemplo 5:** Ensayos mixtos para el mejoramiento de la compatibilidad de poliisobutenamina en una mezcla de carburante Otto mineral con etanol

La influencia de las poliisobutenaminas en el mejoramiento de la compatibilidad en una mezcla de carburante mineral de Otto con etanol respecto de la preparación de carburante "E85" se investigó por medio de P1 y P2. Para

5 esto se disolvieron previamente cantidades equivalentes respectivamente de 0,1 g de P1 o de P2 (sustancia pura sin solventes) en 30 ml de carburante Eurosuper no reforzado según EN 228 ("OK") (tan altas "ratas de dosificación" son inusuales en la práctica, es decir las turbiedades surgidas en este caso se producirían en grado mucho menor con las ratas de dosificación usuales en la práctica). Luego se llevó a 200 ml con etanol, lo que corresponde aproximadamente a la composición del carburante "E85". Se observó cuándo se produjo un notable enturbiamiento. La siguiente tabla muestra los resultados de la investigación.

Tabla 5: Ensayos mixtos de carburante Otto con etanol

Turbiedad al adicionar	Proporción de vol. etanol a OK	Estado final en "E85"	
P1	120 ml de etanol	4:1	Turbiedad débil
P2	60 ml de etanol	2:1	Turbiedad fuerte

10 Estos resultados muestran la influencia notablemente mayor de P1 de la invención en el mejoramiento de la compatibilidad de poliisobutenamina en una mezcla de carburante mineral Otto con etanol, en comparación con P2 del estado de la técnica. Mientras que con P2 ya en una relación de volúmenes de etanol : OK de 2 : 1 se produce un notable enturbiamiento, en el caso de P1 puede aumentarse la relación de volúmenes de etanol: OK hasta 4:1, para que aparezca enturbiamiento. También en el carburante "E85" (relación de volúmenes de etanol: OK = 5,7 : 1) en el caso de usar P1 se presenta mucho menor enturbiamiento.

Ejemplo 6: Influencia de la viscosidad de la poliisobutenamina en el comportamiento de circulación

15 La ventaja de una poliisobutenamina de baja viscosidad en cuanto al mejor comportamiento de circulación por los aparatos y por conductos se nota en la cantidad de disolventes o de diluyentes que se necesitan para poder hacer pasar la misma cantidad absoluta de poliisobutenamina en la misma unidad de tiempo. En un típico procedimiento de preparación de P2 (viscosidad cinemática: 241 cSt, sin diluir, a 100°C), al ajustar una dilución del producto final con una mezcla usual de hidrocarburos a un contenido de polímero de 65% en peso resultó el mismo caudal por
 20 unidad de tiempo que en el procedimiento de preparación análogo para P1 de la invención, (viscosidad cinemática: 98 cSt, sin diluir, a 100°C) al ajustar la dilución del producto final con la misma mezcla de hidrocarburos a un contenido de polímeros del 71 % en peso. Esto significa un aumento de producción para P1 del 9% de polímero activo, disuelto en menos diluyente.

REIVINDICACIONES

1. Poliisobutenaminas de la fórmula general I



en la cual

5 la variable R^1 representa un residuo de poliisobutilo derivado de isobuteno y hasta 20 % en peso de n-buteno con un peso molecular promedio en número M_n de 600 a 770 y las variables R^2 y R^3 representan independientemente entre sí hidrógeno, un residuo de alquilo de C_1-C_{18} , alqueno de C_2-C_{18} , cicloalquilo de C_4-C_{18} , alquilarilo de C_1-C_{18} , hidroxialquilo de C_1-C_{18} , poli(oxialquilo), polialquilenpoliamina o polialquilenimina, o junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados representan un anillo heterocíclico

10 las cuales se generaron mediante reacción de un poliisobuteno que tiene al menos una de las siguientes propiedades:

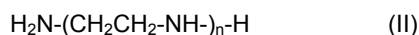
[a] fracción de enlaces dobles de vinilideno de al menos 60 % molar, respecto del poliisobuteno;

[b] contenido de unidades de isobuteno en la estructura polimérica de poliisobuteno de al menos 85 % en peso;

15 [c] Polidispersidad de 1,05 a 7 con monóxido de carbono e hidrógeno en una reacción de hidroformilación en presencia de un catalizador de hidroformilación y sometimiento del oxo-producto intermedio producido de esta manera a una aminación reductora en presencia de hidrógeno, de un compuesto de nitrógeno adecuado y de un catalizador adecuado.

2. Poliisobutenaminas de la fórmula general I según la reivindicación 1, en las que la variable R^1 tiene un peso molecular promedio en número M_n de 700 a 730.

20 3. Poliisobutenaminas de la fórmula general según la reivindicación 1 o 2, en las que la agrupación $-NR^2R^3$ se ha generado a partir de amoniaco o de una poliamina de la fórmula general II



En la cual la variable n representa un número entero de 1 a 5.

4. Poliisobutenaminas de la fórmula general I de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 con una viscosidad cinemática de 70 a 200 cSt, medida en forma no diluida a 100°C.

25 5. Composiciones carburantes que contienen al menos una poliisobutenamina de la fórmula general I de acuerdo con la reivindicación 1 en una cantidad de 5 a 5000 ppm en peso.

6. Composiciones carburantes según la reivindicación 5, que contienen 0,1 a 95 % en volumen de alcoholes de C_1-C_4 , respecto del peso total de la composición.

30 7. Uso de poliisobutenaminas de la fórmula general I de acuerdo con la reivindicación 1 como aditivos de carburante para el mejoramiento de la compatibilidad de los detergentes con aceites vehículo.

8. Uso de poliisobutenaminas de la fórmula general 1 de acuerdo con la reivindicación 1 como aditivos de carburante para el mejoramiento de la compatibilidad en composiciones carburantes que contienen una fracción de carburante mineral y alcoholes de C_1-C_4 .