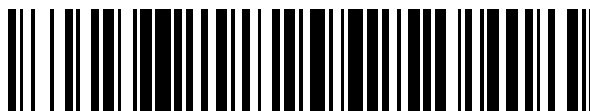


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 844**

51 Int. Cl.:

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 10/10 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

C10L 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2004 E 04800687 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 1689792**

54 Título: **Compuesto hidroxiaromático alquilado procedente de poliisobutilenos convencionales y de alto contenido en vinilideno y composiciones y procedimientos asociados**

30 Prioridad:

04.11.2003 US 517195 P

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

27.02.2014

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 LAKELAND BOULEVARD
WICKLIFFE, OHIO 44092, US**

72 Inventor/es:

**JACKSON, MITCHELL M.;
DIETZ, JEFFRY G. y
DAVIES, MARK**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 444 844 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

Compuesto hidroxiaromático alquilado procedente de poliiisobutilenos convencionales y de alto contenido en vinilideno y composiciones y procedimientos asociados

5

Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con un compuesto hidroxiaromático alquilado, derivado de un poliiisobutileno convencional y de un poliiisobutileno de alto contenido en vinilideno, y con un procedimiento para preparar el compuesto hidroxiaromático alquilado. Las composiciones de aditivos, concentrados y combustibles, así como un método que reduce de manera eficaz la formación de depósitos en un sistema combustible de un motor de combustión interna, comprenden un producto de reacción de Mannich que se prepara a partir del compuesto hidroxiaromático alquilado.

15

2. Descripción de la técnica relacionada

Tanto el poliiisobutileno convencional como el poliiisobutileno de alto contenido en vinilideno están comercializados como material de partida para alquilar compuestos hidroxiaromáticos, tales como fenoles. Se pueden usar los compuestos hidroxiaromáticos alquilados como aditivos funcionales y como intermediarios para aditivos funcionales para diversas aplicaciones. Los poliiisobutilenos convencionales son generalmente preparados polimerizando isobutileno o una composición que contiene isobutileno, tal como una corriente de hidrocarburos C₄ procedente de un craqueador catalítico del petróleo, con un catalizador de polimerización ácido activo, tal como AlCl₃. El poliiisobutileno (PIB) convencional resultante puede contener principalmente aproximadamente de un 60 a un 70% molar de un isómero de doble enlace trisustituido (-CH₂C(CH₃)=CHCH₃) y cantidades menores de aproximadamente un 20 a un 25% molar de un isómero de doble enlace tetrasustituido (-CH(CH₃)-C(CH₃)=C(CH₃)₂) y aproximadamente de un 5 a un 20% molar de isómeros de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno. Los poliiisobutilenos de alto contenido en vinilideno son normalmente preparados polimerizando isobutileno o una composición que contiene isobutileno con un catalizador de polimerización ácido más suave, tal como BF₃. El PIB de alto contenido en vinilideno resultante puede contener aproximadamente un 90% molar o más de isómeros de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno (respectivamente, -CH₂C(CH₃)=CH₂ y/o -CH=C(CH₃)₂) y una cantidad menor de otros isómeros, incluyendo aproximadamente de un 1 a un 10% molar de un isómero de doble enlace tetrasustituido. Se piensa, en general, que los PIB de alto contenido en vinilideno, debido a su conformación de doble enlace, son más reactivos y proporcionan derivados, tales como fenoles alquilados y derivados de fenoles alquilados, que son más eficaces como aditivos funcionales en comparación con los PIB convencionales y sus derivados.

20

25

30

35

40

Cherpeck, en la Publicación Europea N° EP-A-628022, describe un procedimiento para alquilar un compuesto hidroxiaromático con un PIB que tiene un contenido en isómero de metilvinilideno de al menos un 70%.

45

Kolp, en U.S.-A-5.663.457, describe la condensación de poliolefinas de bajo contenido en vinilideno convencionales con hidroxiaromáticos bajo la influencia de resinas de intercambio iónico macrorreticulares en forma ácida para obtener hidroxiaromáticos alquilados.

50

Moreton, en U.S.-A-5.876.468, describe un producto de reacción de Mannich que muestra un buen rendimiento detergente en combustibles hidrocarbonados, donde el producto de reacción de Mannich es preparado a partir de un fenol sustituido con PIB, un aldehído y etilendiamina, donde el PIB tiene al menos un 70% de isómero de doble enlace de vinilideno.

55

Lange *et al.*, en la Publicación Internacional N° WO-A-01/25294, describen un método para producir un aducto de Mannich a partir de un fenol que está alquilado con un PIB que tiene más de un 70% molar de dobles enlaces de vinilideno, así como composiciones y usos que emplean el aducto de Mannich.

60

Lange *et al.*, en la Publicación Internacional N° WO-A-02/26840, describen un método para producir poliiisobutenilfenoles a partir de un poliiisobutileno que contiene al menos un 35% molar de un doble enlace en la posición beta.

DE-A-1994811 se relaciona con un método para producir aductos de Mannich que contienen poliiisobutilenofenol por: a) alquilación de un fenol con poliiisobutileno altamente reactivo en presencia de un catalizador de alquilación; b) reacción del producto de reacción de a) con formaldehído y con al menos una amina. También se relaciona con aductos de Mannich que pueden ser obtenidos usando este método, con el uso de dichos aductos de Mannich como aditivos detergentes en composiciones combustibles y con composiciones combustibles que contienen estos

aductos de Mannich. El poliisobutileno usado contiene más de un 80% molar de doble enlace terminal de vinilideno.

EP-A-0870819 se relaciona con una composición combustible que comprende un aditivo que es el producto de la reacción de Mannich de 1) un compuesto hidroxiaromático alquilado, 2) un aldehído y 3) una amina. Se obtiene el producto 1) alquilando un compuesto hidroxiaromático con poliisobuteno. Se valoran las propiedades de los aditivos en composiciones combustibles donde el aditivo se basa en dos tipos diferentes de poliisobuteno: poliisobutileno convencional o poliisobutileno altamente reactivo. Los ejemplos de la tabla 2 muestran que el uso de productos de reacción de Mannich basados en poliisobutileno altamente reactivo da lugar a un menor DVA (depósito en la válvula de admisión) en comparación con productos de reacción de Mannich basados en poliisobutileno convencional.

US-A-5.300.701 describe un procedimiento para la preparación de compuestos poliisobutilhidroxiaromáticos obtenidos alquilando fenol con poliisobutileno. El poliisobutileno (PIB) implicado en la reacción es un PIB convencional o un PIB altamente reactivo.

Se ha visto ahora que un derivado de un compuesto hidroxiaromático alquilado derivado de un PIB convencional y un PIB de alto contenido en vinilideno es inesperadamente de igualmente efectivo a más efectivo como aditivo de combustibles que un derivado de un compuesto hidroxiaromático alquilado derivado de un PIB de alto contenido en vinilideno. Este descubrimiento es ventajoso, en el sentido de que proporciona a los comerciantes de combustibles un nuevo aditivo de combustibles de alto rendimiento y de que proporciona a los fabricantes de PIB convencional un nuevo uso para su producto. Son ventajas adicionales de un compuesto hidroxiaromático alquilado y sus derivados derivados de un PIB convencional, normalmente preparado a partir de un catalizador que contiene cloro, y un PIB de alto contenido en vinilideno un reducido coste de la materia prima debido al PIB convencional y a los alquilatos y sus derivados, menos caros, que pueden cumplir con los requerimientos de bajo contenido en cloro.

Resumen de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un detergente efectivo para reducir la formación de depósitos en un sistema de combustible de un motor de combustión interna. Es otro objeto de esta invención proporcionar un producto de reacción de Mannich efectivo para reducir la formación de depósitos en un sistema de combustible de un motor de combustión interna con arranque por chispa.

Otro objeto de la invención es proporcionar un compuesto hidroxiaromático alquilado con poliisobutileno útil como aditivo funcional.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto hidroxiaromático alquilado con poliisobutileno útil como intermediario para aditivos funcionales.

Se expondrán objetos y ventajas adicionales de la presente invención en la Descripción Detallada que se da a continuación, y, en parte, resultarán obvios por la Descripción Detallada o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención. Se pueden alcanzar los objetos y ventajas de la invención mediante los medios y combinaciones señalados en las reivindicaciones adjuntas.

Para alcanzar los anteriores objetos según la presente invención, tal como aquí se describe y reivindica, una composición de aditivos comprende

un producto de reacción de Mannich de

- a) un compuesto hidroxiaromático alquilado con poliisobutileno,
- b) un aldehído y
- c) una amina que contiene al menos un grupo amino reactivo,

donde dicho poliisobutileno deriva de un poliisobutileno convencional y un poliisobutileno de alto contenido en vinilideno en una razón ponderal de poliisobutileno convencional a poliisobutileno de alto contenido en vinilideno de 15:85 a 60:40;

donde dicho poliisobutileno del compuesto hidroxiaromático alquilado con poliisobutileno deriva de:

- (i) la combinación del poliisobutileno convencional y el poliisobutileno de alto contenido en vinilideno antes de la alquilación del compuesto hidroxiaromático, o
- (ii) la combinación de un compuesto hidroxiaromático alquilado con el poliisobutileno convencional y un compuesto hidroxiaromático alquilado con el poliisobutileno de alto contenido en vinilideno,

donde el poliisobutileno de alto contenido en vinilideno tiene un contenido en isómeros de dobles enlaces de alfa- y beta-vinilideno combinados del 70% molar o superior.

En una realización de la invención, el producto de reacción de Mannich antes descrito deriva de a) la mezcla de PIB convencionales y de alto contenido en vinilideno y la alquilación de un compuesto hidroxiaromático con la mezcla de PIB, seguida luego de derivatización a un producto de Mannich, o b) la mezcla de un compuesto hidroxiaromático alquilado con un PIB convencional y un compuesto hidroxiaromático alquilado con un PIB de alto contenido en vinilideno, seguida luego de derivatización de la mezcla a un producto de reacción de Mannich, o c) la derivatización de cada uno de los compuestos hidroxiaromáticos alquilados de b) a un producto de reacción de Mannich y la mezcla después de estos productos de reacción de Mannich.

Las realizaciones preferidas de la invención son obvias gracias a las reivindicaciones dependientes.

En otra realización de esta invención, una composición de concentrado de aditivos de combustibles para un motor de combustión interna comprende un solvente, la composición de aditivos antes descrita que incluye el producto de reacción de Mannich y eventualmente uno o más aditivos de combustibles adicionales.

En otra realización de la invención, una composición combustible para un motor de combustión interna comprende una cantidad mayor de un combustible y una cantidad menor de la composición de aditivos antes descrita que incluye un producto de reacción de Mannich, o una cantidad menor de la composición de concentrado de aditivos de combustibles antes descrita que incluye un solvente, una composición de aditivos y eventualmente uno o más aditivos de combustibles adicionales.

En aún otra realización de esta invención, un método para reducir la formación de depósitos en un sistema combustible de un motor de combustión interna comprende la operación del motor con la composición combustible antes descrita.

En aún otra realización más de la invención, el compuesto hidroxiaromático alquilado de PIB antes descrito, que puede ser usado para formar el producto de reacción de Mannich de la invención y que deriva de la combinación del PIB convencional y el PIB de alto contenido en vinilideno antes de la alquilación del compuesto hidroxiaromático, es un aditivo funcional y/o un intermediario para un aditivo funcional.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1a es un gráfico de análisis termogravimétricos realizados en nitrógeno para varias muestras de fenoles alquilados con PIB.

La Figura 1b es un gráfico expandido de la Figura 1a desde un 0 hasta un 50% de pérdida de peso.

La Figura 2a es un gráfico de análisis termogravimétricos realizados en aire para varias muestras de fenoles alquilados con PIB.

La Figura 2b es un gráfico expandido de la Figura 2a desde un 0 hasta un 50% de pérdida de peso.

Descripción detallada de la invención

La presente invención comprende la composición de aditivos a la que se hace referencia en las reivindicaciones.

El sustituyente poliisobutileno del compuesto hidroxiaromático alquilado de PIB de esta invención deriva de un PIB convencional y un PIB de alto contenido en vinilideno. El sustituyente poliisobutileno puede tener un peso molecular medio numérico de 300 a 5.000, y en otros casos de 400 a 4.000, de 500 a 3.000 y de 500 a 750 o de 750 a 1.500. Un PIB convencional puede caracterizarse por tener una cantidad mayor de un isómero de doble enlace trisustituido ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$) y cantidades menores de un isómero de doble enlace tetrasustituido y de un isómero de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno. Los PIB convencionales pueden contener generalmente a) un 45% molar o más, un 50% molar o más, un 55% molar o más, de un 45 a un 85% molar, de un 50 a un 75% molar o de un 55 a un 70% molar de isómero de doble enlace trisustituido; b) de un 5 a un 45% molar, de un 10 a un 35% molar, de un 15 a un 30% molar o de un 20 a un 25% molar de isómero de doble enlace tetrasustituido; y c) un 30% molar o menos, un 25% molar o menos, de un 1 a un 30% molar, de un 2 a un 30% molar o de un 5 a un 25% molar de isómero de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno, y pueden tener d) una polidispersidad de 1,1 a 4, de 1,2 a 3,5 o de 1,5 a 3, definida como la razón del peso molecular medio ponderal con respecto al peso molecular medio numérico. En una realización de la invención, el PIB convencional tiene un contenido en isómero de doble enlace de vinilideno como se ha descrito anteriormente, que comprende el isómero de doble enlace de alfa-vinilideno. Los PIB convencionales son preparados polimerizando isobutileno o una composición que contiene isobutileno, tal como una corriente de hidrocarburos C_4 procedente de una unidad de craqueo catalítico del petróleo, con un catalizador de polimerización ácido activo, tal como AlCl_3 . Los PIB convencionales están comercializados bajo numerosas marcas registradas, incluyendo Parapol® de Exxon y Lubrizol® 3104 de Lubrizol. Un PIB de alto contenido en vinilideno puede caracterizarse por tener una cantidad mayor de un isómero de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno (respectivamente, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y/o $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) y cantidades menores de otros isómeros, incluyendo un isómero de doble enlace tetrasustituido. Debido a su alto contenido en isómeros de doble enlace de

vinilideno, se considera que los PIB de alto contenido en vinilideno son más reactivos y experimentan una mayor conversión en derivados que funcionan mejor en comparación con los derivados de PIB convencionales. Los PIB de alto contenido en vinilideno contienen a) un 70% molar o más, un 80% molar o más, un 90% molar o más, de un 70 a un 99,9% molar, de un 80 a un 99,5% molar o de un 85 a un 99% molar de isómero de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno; y b) de un 0,1 a un 15% molar, de un 0,5 a un 12% molar o de un 1 a un 10% molar de isómero de doble enlace tetrasustituido, y pueden tener c) una polidispersidad de 1,1 a 3,5, de 1,2 a 3 o de 1,3 a 2,5. En una realización de la invención, el PIB de alto contenido en vinilideno puede tener un contenido en isómero de doble enlace de alfa-vinilideno del 75 al 95% molar o del 80 al 90% molar, y en otra realización, el PIB de alto contenido en vinilideno puede tener un contenido en isómero de doble enlace de alfa-vinilideno del 50 al 70% molar o del 55 al 65% molar. Los PIB de alto contenido en vinilideno son preparados polimerizando isobutileno o una composición que contiene isobutileno con un catalizador de polimerización ácido más suave, tal como BF_3 . Los PIB de alto contenido en vinilideno están comercializados por diversos productores, incluyendo BASF y Texas Petroleum Chemicals.

El compuesto hidroxiaromático del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB de la presente invención puede comprender fenol; fenoles mono- o dialquil-sustituidos donde el grupo alquilo tiene de 1 a 7 átomos de carbono, incluyendo, por ejemplo, o-cresol y 2,3-dimetilfenol; bencenos que contienen polihidroxi, incluyendo, por ejemplo, resorcinol y/o catecol y/o hidroquinona; compuestos aromáticos de anillos fusionados que contienen hidroxi, incluyendo, por ejemplo, 1- y 2-naftol; y fenoles arilalquileo-sustituidos, incluyendo, por ejemplo, 2-hidroxidifenilmetano; y sus mezclas. En una realización de esta invención, el compuesto hidroxiaromático es fenol, o-cresol o una mezcla de los mismos.

El poliisobutileno del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB de la presente invención deriva de un PIB convencional y de uno de alto contenido en vinilideno, como se ha descrito aquí anteriormente, y puede tener a) un contenido en isómeros de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno del 97% molar o menos, del 85% molar o menos, del 75% molar o menos, de menos del 70% molar, del 50 al 95 ó 97% molar, del 55 al 80% molar, del 60 al 75% molar o del 55 al 69% molar; b) un contenido en isómeros de dobles enlaces trisustituidos del 4 ó 5 al 40% molar, del 10 al 30% molar o del 15 al 25% molar; y c) un contenido en isómeros de dobles enlaces tetrasustituidos del 5 al 20% molar, del 6 al 18% molar o del 7 al 15% molar, y puede tener d) una polidispersidad de 1,1 a 3,8, de 1,2 a 3,5 o de 1,3 a 2,8. En una realización de la invención, el PIB del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB de esta invención puede tener, en general, de un 50 a un 95% molar de isómero de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno y de un 4 a un 40% molar de isómero de doble enlace trisustituido, y en otras realizaciones puede tener de un 60 a un 75 o de un 55 a un 69% molar de isómero de doble enlace de alfa- y/o beta-vinilideno y de un 15 a un 25% molar de isómero de doble enlace trisustituido. Según la invención, el PIB del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB deriva de un PIB convencional y de un PIB de alto contenido en vinilideno, donde la razón ponderal de PIB convencional a PIB de alto contenido en vinilideno es, respectivamente, de 15:85 a 60:40, o de 25:75 a 40:60.

En una realización de la invención, el PIB del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB deriva de la combinación de PIB convencionales y de alto contenido en vinilideno antes de la alquilación del compuesto hidroxiaromático. En otra realización de la invención, el PIB del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB deriva de la combinación de un compuesto hidroxiaromático alquilado con un PIB convencional y un compuesto hidroxiaromático alquilado con un PIB de alto contenido en vinilideno. En aún otra realización de la invención, el PIB del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB deriva de la combinación de un producto de reacción de Mannich procedente de un compuesto hidroxiaromático alquilado con un PIB convencional y un producto de reacción de Mannich procedente de un compuesto hidroxiaromático alquilado con un PIB de alto contenido en vinilideno.

Se puede alquilar un compuesto hidroxiaromático de la presente invención con un PIB convencional, un PIB de alto contenido en vinilideno o una mezcla de ambos, como se ha descrito aquí anteriormente, por reacción del compuesto hidroxiaromático y del PIB en presencia de un catalizador de alquilación ácido.

El compuesto hidroxiaromático está generalmente presente en exceso con respecto al PIB para aumentar la velocidad de reacción y la conversión del PIB en el producto alquilado. En una realización de la invención, la razón molar del PIB con respecto al compuesto hidroxiaromático es de 1:1-10, y en otras realizaciones es de 1:1-5, 1:1-3.5 y 1:1-2.

El catalizador de alquilación ácido es generalmente un catalizador ácido de Lewis, incluyendo ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, sales inorgánicas, complejos de sales inorgánicas y catalizadores de resinas macrorreticulares en forma ácida. Los catalizadores ácido de Lewis pueden incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido p-toluensulfónico, AlCl_3 , BF_3 eterato de dietilo, complejo BF_3 -fenol (1:2) y Amberlyst® 15 y 35 de Rohm and Haas, que son resinas macrorreticulares de poliestireno sulfonado en forma ácida. En una realización de la invención, el catalizador de alquilación ácido es un complejo BF_3 eterato, tal como BF_3 eterato de dietilo, un complejo BF_3 -fenol (1:2) o un catalizador de resina macrorreticular en forma ácida, tal como Amberlyst® 15 y 35. El catalizador de alquilación ácido puede estar presente en la reacción en base al PIB en un 1 a un 60%

molar, y otros casos en un 4 a un 55% molar, en un 8 a un 50% molar y en un 10 a un 45% molar.

El compuesto hidroxiaromático puede ser alquilado con el PIB de la presente invención a una temperatura de 0 a 200°C, y en otras realizaciones de la invención a una temperatura de 0 a 90°C, de 0 a 70°C, de 5 a 40°C, de 20 a 40°C y de 30 a 40°C o de 25 a 35°C. Aunque la reacción para formar un compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB puede ser llevada a cabo en un amplio rango de temperaturas, la reacción es generalmente llevada a cabo a temperaturas inferiores para evitar reacciones colaterales, que incluyen fragmentación del PIB, que puede dar lugar a un compuesto hidroxiaromático alquilado de menor peso molecular, y mono- y polibutilación del compuesto hidroxiaromático. En una realización de la invención, la reacción de alquilación procede a 70°C o menos, y en otras realizaciones a 50°C o menos, a 40°C o menos, a 35°C o menos y a 30°C o menos.

La reacción de alquilación puede ser llevada a cabo en presencia de un diluyente inerte o relativamente inerte, que puede funcionar haciendo que los materiales de partida y la mezcla de reacción sean fácilmente transferibles y miscibles facilitando el contacto entre los reactivos y actuando como un disipador de calor para ayudar a controlar la temperatura de la reacción. El diluyente puede ser un aceite lubricante, un solvente hidrocarbonado o una mezcla de los mismos. El aceite lubricante puede incluir un aceite mineral obtenido del refinado del petróleo. El solvente hidrocarbonado puede incluir hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno e hidrocarburos aromáticos de superior punto de ebullición, hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, heptano e hidrocarburos alifáticos de superior punto de ebullición, y mezclas de los mismos. El diluyente puede estar presente en los materiales de partida y en la mezcla de reacción en cantidades suficientes para facilitar la transferencia, la mezcla, el contacto entre reactivos y el control de la temperatura de reacción. El diluyente puede estar presente en la mezcla de reacción en un 5 a un 95% en peso, y en otros casos en un 10 a un 65% en peso y en un 10 a un 30% en peso.

Los reactivos, el catalizador y el diluyente, que es opcional, aunque normalmente está presente, pueden combinarse de cualquier modo que dé lugar a la formación de un producto de alquilación, y generalmente se añade el PIB o una solución de PIB en diluyente a una mezcla del compuesto hidroxiaromático, el catalizador y eventualmente el diluyente, ya que la velocidad de adición del PIB puede ayudar a controlar la temperatura de reacción de la reacción de alquilación, que es exotérmica. La reacción de alquilación normalmente continúa hasta que se ha convertido más de un 75% molar del PIB en un producto alquilado, y en otros casos hasta que se ha convertido más de un 80, más de un 85 o más de un 90% molar del PIB en un producto alquilado. Normalmente, se completa la reacción de alquilación neutralizando el catalizador con una base inorgánica, incluyendo bases metálicas, tales como cal o cal hidratada, y amoníaco, normalmente como una solución acuosa, o, en el caso de catalizadores de resina, eliminando físicamente el catalizador, por ejemplo por decantación o filtración. El producto de alquilación bruto es típicamente purificado por extracción a vacío o destilación, para eliminar el diluyente volátil y el compuesto hidroxiaromático no reaccionado, donde se puede realizar una filtración para eliminar sólidos antes o después de la extracción o de la destilación. Se describen procedimientos típicos para una reacción de alquilación en U.S.-A-5.876.468 y en el ejemplo de preparación que se da aquí más adelante.

El aldehído del producto de reacción de Mannich de esta invención puede ser un aldehído alifático o aromático. El aldehído puede tener de 1 a 10 átomos de carbono. El aldehído puede incluir, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, valeraldehído, benzaldehído y decanal. En una realización de la invención, el aldehído es formaldehído o un equivalente reactivo del mismo, incluyendo trioxano, paraformaldehído y formalina.

La amina del producto de reacción de Mannich de la presente invención contiene al menos un grupo amino reactivo capaz de reaccionar con un aldehído y un compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB para formar un producto de reacción de Mannich. La amina puede ser una monoamina o una poliamina. La monoamina puede ser una amina primaria o una amina secundaria. La monoamina puede tener de 0 a 22 átomos de carbono. La monoamina puede ser lineal y/o ramificada y/o cíclica, alifática y/o aromática y saturada y/o insaturada. La monoamina puede ser una alcanolamina que contenga 1 o más grupos hidroxilo. Las monoaminas pueden incluir, por ejemplo, amoníaco, isopropilamina, butilamina, ciclohexilamina, oleilamina, octadecilamina, anilina, etanolamina, dimetilamina, diisopropilamina, morfolina y dietanolamina. En una realización de la invención, la amina es una monoamina secundaria, incluyendo, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina o dietanolamina. La poliamina tiene 2 o más grupos amino. Los grupos amino de la poliamina pueden ser primarios y/o secundarios y/o terciarios, siempre que al menos uno de los grupos amino sea primario o secundario. La poliamina puede tener 2 o más átomos de carbono. La poliamina puede ser lineal y/o ramificada y/o cíclica, alifática y/o aromática y saturada y/o insaturada. La poliamina puede ser una alcanolamina que contenga 1 o más grupos hidroxilo. Las poliaminas pueden incluir, por ejemplo, alquilendiaminas, tales como etilendiamina y propilendiamina y N,N-dimetiletildiamina y N,N'-diethylpropilendiamina y N,N,N'-trimetiletildiamina, polietilendiaminas, tales como dietilentriamina y residuos de fondo de polietilendiaminas, 4-(3-aminopropil)morfolina y 2-(2-aminoetilamino)etanol. En una realización de la invención, la amina es una alquilendiamina, incluyendo, por ejemplo, etilendiamina y 2-(2-aminoetilamino)etanol. En otra realización de la invención, la amina es una monoamina secundaria, una alquilendiamina o una mezcla de éstas.

El producto de reacción de Mannich de la presente invención puede ser preparado a partir del compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB, aldehído y amina como se ha descrito aquí con anterioridad. La razón molar de compuesto hidroxiaromático alquilado a aldehído a amina para la reacción de Mannich puede ser de 0,5-1:0,5-1:0,5-1, y en otros casos puede ser de 0,7-1:0,7-1:0,7-1 y de 0,9-1:0,9-1:0,9-1. Se pueden combinar los reactivos en cualquier secuencia que dé lugar a la formación de un producto de reacción de Mannich. En una realización de la invención, se añade la amina a una mezcla del compuesto hidroxiaromático alquilado y aldehído. Puede estar presente un diluyente, como se ha descrito anteriormente para la reacción de alquilación del compuesto hidroxiaromático y PIB, durante la reacción para formar un producto de reacción de Mannich. En una realización de la invención, el diluyente es un queroseno alifático de alto punto de ebullición o una nafta aromática de alto punto de ebullición o tolueno. El diluyente puede estar presente en la mezcla de reacción de Mannich y en el producto de reacción de Mannich en un 5 a un 95% en peso, y en otros casos en un 10 a un 70% en peso y en un 15 a un 45% en peso. La reacción de Mannich puede ser llevada a cabo a una temperatura de 50 a 200°C, y en otros casos a una temperatura de 70 a 175°C y de 90 a 150°C. Los procedimientos para preparar un producto de reacción de Mannich son bien conocidos e incluyen los procedimientos descritos en U.S.-A-5.876.468 y en el ejemplo de preparación que se da aquí más adelante.

La composición de aditivos de la presente invención comprende un producto de reacción de Mannich. Dependiendo de la aplicación o de la utilidad de la composición de aditivos, la composición de aditivos puede incluir además uno o más componentes adicionales. Una composición de aditivos para uso en un lubricante puede incluir además un diluyente y/o uno o más aditivos de rendimiento. El diluyente puede ser un aceite lubricante, un solvente o una mezcla de los mismos. El aceite lubricante puede ser un aceite mineral procedente del refinado del petróleo, un aceite sintético, incluyendo una poli(alfa-olefina) o un éster de un ácido carboxílico, o una mezcla de los mismos. El solvente puede ser un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo aromático, un compuesto que contenga oxígeno, incluyendo un alcohol, agua o una mezcla de los mismos. Los aditivos de rendimiento para un lubricante pueden incluir detergentes que contengan metales, dispersantes que contengan nitrógeno, inhibidores del desgaste y de la oxidación y de la corrosión y diversos surfactantes. Una composición de aditivos para uso en un combustible puede incluir además un diluyente y/o uno o más aditivos de rendimiento como se describe aquí más adelante para una composición de concentrado de aditivos de combustibles.

Una composición de concentrado de aditivos de combustibles de la presente invención para un motor de combustión interna comprende un solvente, la composición de aditivos que incluye el producto de reacción de Mannich de esta invención y eventualmente uno o más aditivos de combustibles adicionales. El solvente y el aditivo o aditivos de combustibles eventuales que están presentes en la composición de concentrado dependerán en gran medida del tipo de motor de combustión interna en el que se ha de utilizar la composición de concentrado. El solvente puede ser un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo aromático, un éter de glicol, un alcohol o una mezcla de los mismos. El solvente, por ejemplo, puede incluir una nafta aromática, un queroseno alifático, tolueno, xilenos, alcoholes alifáticos de 1 a 10 átomos de carbono y sus mezclas. El solvente está normalmente presente en la composición de concentrado en una cantidad que proporcione una composición de concentrado que sea homogénea y suficientemente fluida como para transferirla y manipularla. El solvente puede estar presente en la composición de concentrado en un 5 a un 90% en peso, y en otros casos en un 10 a un 70% en peso y en un 15 a un 50% en peso. Como aditivos de combustibles adicionales comúnmente empleados en composiciones de combustibles de gasolina, se pueden incluir un aditivo antidetonante, tal como plomo y compuestos tricarbonilo de ciclopentadienilmanganeso, y un aditivo de retroceso de válvula, tal como sales sulfosuccinato de metales alcalinos. Como aditivos de combustibles adicionales comúnmente utilizados en composiciones de combustibles diésel, se pueden incluir un mejorador de cetano, tal como compuestos de nitratos y nitritos orgánicos, un mejorador del flujo en frío, tal como copolímeros de acetato de etilenvinilo, supresores del humo y agentes antiespumantes, tales como fluidos de silicona. Como aditivos de combustibles adicionales comúnmente empleados en composiciones de combustibles tanto diésel como de gasolina, se pueden incluir antioxidantes, tales como fenoles bloqueados, detergentes complementarios, tales como succinimidas y aminas y poliéter aminas hidrocarbilo-substituidas, inhibidores de la corrosión, tales como ácidos alqueniilsuccínicos, agentes antiestáticos, biocidas, desmulsionantes, fluidizantes, tales como aceites minerales y poliéteres y poliéter aminas, y agentes de lubricidad, tales como ácidos grasos del aceite de sebo. Los aditivos de combustibles estarán generalmente presentes en una composición de concentrado y una composición de combustible en una cantidad que mejore el rendimiento en base a varios factores, incluyendo el tipo de motor, el tipo de condiciones de servicio del motor y la calidad del combustible. El producto de reacción de Mannich de la presente invención puede estar presente en la composición de concentrado en un 5 a un 90% en peso, y en otros casos en un 7 a un 70% en peso y en un 9 a un 50% en peso. El aditivo o aditivos de combustible adicionales pueden estar cada uno presentes en la composición de concentrado dependiendo de su función en un 0,01 a un 90% en peso, y en otros casos en un 0,01 a un 70% en peso y en un 0,01 a un 50% en peso.

Una composición de combustible de la presente invención para un motor de combustión interna comprende una cantidad mayor de un combustible y una cantidad menor de la composición de aditivos antes descrita que incluye el producto de reacción de Mannich de esta invención. En otra realización de esta invención, una composición de combustible para un motor de combustión interna comprende una cantidad mayor de un combustible y una cantidad

menor de la composición de concentrado de aditivos de combustibles antes descrita que comprende un solvente, una composición de aditivos que incluye el producto de reacción de Mannich de la invención y eventualmente uno o más aditivos de combustibles adicionales. El combustible puede ser un combustible normalmente líquido. El combustible normalmente líquido puede ser un combustible hidrocarbonado, un combustible no hidrocarbonado o una mezcla de los mismos. El combustible hidrocarbonado puede ser un destilado del petróleo, incluyendo una gasolina definida por la especificación ASTM D4814 o un combustible diésel definido por la especificación ASTM D975. El combustible hidrocarbonado puede ser un hidrocarburo preparado mediante un procedimiento gas a líquido, incluyendo, por ejemplo, hidrocarburos preparados mediante un procedimiento tal como un procedimiento Fischer-Tropsch. El combustible no hidrocarbonado puede ser una composición que contenga oxígeno, a la que con frecuencia se hace referencia como un oxigenato, incluyendo alcoholes, éteres, cetonas, ésteres de ácidos carboxílicos, nitroalcanos y sus mezclas. El combustible no hidrocarbonado, por ejemplo, puede incluir metanol, etanol, metil t-butil éter, nitrometano y aceites transesterificados de plantas y de animales, tales como éster metílico de colza y éster metílico de soja. Las mezclas de combustibles hidrocarbonados y no hidrocarbonados pueden incluir gasolina y metanol y/o etanol, combustible diésel y etanol y combustible diésel y un aceite vegetal transesterificado, tal como éster metílico de colza. En una realización de la invención, el combustible es una emulsión de agua en un combustible hidrocarbonado, un combustible no hidrocarbonado o una mezcla de los mismos. El producto de reacción de Mannich de la presente invención puede estar presente en la composición de combustible a razón de 10 a 1.000 ppm (partes por millón) en peso, y en otros casos puede estar presente a razón de 50 a 800 ppm en peso, de 65 a 700 ppm en peso, de 80 a 500 ppm en peso y de 90 a 250 ppm en peso. Cada uno de los aditivos de combustibles adicionales puede estar presente en la composición de combustible dependiendo de su función a razón de 0,01 a 10.000 ppm en peso, y en otros casos a razón de 0,01 a 5.000 ppm en peso y a razón de 0,01 a 1.000 ppm en peso.

La composición de concentrado de aditivos de combustibles y la composición de combustible antes descritas de la presente invención pueden ser preparadas mezclando los componentes de la composición a temperaturas de desde la temperatura ambiente hasta temperaturas elevadas, generalmente de hasta 60°C, hasta que la composición resulta homogénea.

Un método de la presente invención para reducir la formación de depósitos en un sistema combustible de un motor de combustión interna comprende la operación del motor con la composición de combustible antes descrita que incluye una composición de aditivos que comprende el producto de reacción de Mannich de la invención. En otra realización de la invención, el método para reducir la formación de depósitos en el sistema combustible de un motor de combustión interna comprende la operación del motor con la composición de combustible antes descrita que incluye una composición de concentrado de aditivos de combustibles que comprende un solvente, una composición de aditivos que contiene el producto de reacción de Mannich de la invención y eventualmente uno o más aditivos de combustibles adicionales. La composición de combustible y el método de la presente invención, que emplean un producto de reacción de Mannich derivado de PIB convencionales y de alto contenido en vinilideno, son inesperadamente eficaces en la reducción de depósitos en un sistema combustible de un motor de combustión interna en comparación con una composición de combustible que utiliza un producto de reacción de Mannich derivado de un PIB de alto contenido en vinilideno, como queda demostrado en los ejemplos que se darán aquí más adelante.

En una realización de la invención, un compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB como se ha descrito aquí con anterioridad y que deriva de la combinación de los PIB convencionales y de alto contenido en vinilideno antes de alquilar el compuesto hidroxiaromático, es un aditivo funcional y un intermediario de un aditivo funcional. En otra realización de la invención, el compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB es un fenol alquilado con PIB, que es un aditivo funcional, incluyendo un aditivo de control de depósitos en combustibles, y un intermediario de un aditivo funcional, incluyendo un intermediario del producto de reacción de Mannich de esta invención, para uso en lubricantes y combustibles. Los compuestos hidroxiaromáticos alquilados con PIB, tales como fenoles alquilados con PIB, formados por alquilación del compuesto hidroxiaromático con una mezcla de PIB convencionales y de alto contenido en vinilideno, han mejorado la estabilidad térmica y oxidativa, como se indica en las evaluaciones de los análisis termogravimétricos que se dan más adelante, en comparación con un fenol alquilado con PIB convencional, un fenol alquilado con PIB de alto contenido en vinilideno o una mezcla de los dos fenoles alquilados.

Un procedimiento de la presente invención para preparar el compuesto hidroxiaromático alquilado como se ha descrito aquí anteriormente comprende (a) la formación de una mezcla del PIB convencional y el PIB de alto contenido en vinilideno y (b) la reacción de la mezcla de PIB convencional y de alto contenido en vinilideno con el compuesto hidroxiaromático a una temperatura de 5 a 40°C en presencia de un catalizador de alquilación ácido. En otras realizaciones de la invención, la mezcla de PIB y compuesto hidroxiaromático reacciona a una temperatura de 20 a 40°C, de 25 a 35°C y de 30°C o inferior. Esta mezcla de los PIB convencional y de alto contenido en vinilideno puede tener un contenido en isómeros de alfa- y beta-vinilideno y un contenido para la combinación de isómeros de alfa- y beta-vinilideno e isómero de doble enlace trisustituido como se ha descrito aquí anteriormente. En una realización de la invención, la mezcla de PIB reacciona con un compuesto hidroxiaromático, que es fenol, en

presencia de un catalizador de alquilación ácido, que es BF₃ eterato de dietilo o complejo BF₃-fenol (1:2). La reacción de la mezcla de PIB y compuesto hidroxiaromático puede ser llevada a cabo como se ha indicado aquí anteriormente en la descripción de la composición de aditivos. La reacción es normalmente llevada a cabo con una razón molar de PIB a compuesto hidroxiaromático donde el compuesto hidroxiaromático está en exceso, en presencia de un solvente, tal como tolueno, por adición del PIB a una mezcla de compuesto hidroxiaromático y catalizador para el control de la temperatura, y hasta que más de un 75% molar del PIB se convierte en un producto alquilato, y en otros casos hasta que más de un 80 ó 85 ó 90% molar se convierte en un producto alquilato.

Los siguientes ejemplos proporcionan procedimientos para preparar un compuesto hidroxiaromático alquilado con PIB y un derivado de Mannich a partir del alquilato, muestran la inesperada eficacia de una composición de combustible de la presente invención en la reducción de la formación de depósitos en un sistema combustible de un motor de combustión interna y muestran la mejor estabilidad térmica y oxidativa de un compuesto hidroxiaromático que está alquilado con una mezcla de PIB convencional y de alto contenido en vinilideno. Los ejemplos no pretenden limitar, y no deberían ser utilizados para limitar, el alcance de la invención.

Preparación de fenol alquilado con PIB

Se cargaron fenol fundido (5.107 g, 54,3 moles) y tolueno (1.897 g) en un reactor y se mezclaron con agitación constante a temperatura ambiente por debajo de 30°C bajo una purga de nitrógeno. Se cargó entonces complejo BF₃-fenol (1:2) (614 g, 2,4 moles) en el reactor. Se cargó en el reactor una solución de un PIB de alto contenido en vinilideno (11.140 g, 11,4 moles, con un contenido del 97,5% molar en isómeros de alfa- y beta-vinilideno) y un PIB convencional (6.000 g, 6 moles, con un contenido del 20% molar en isómeros de vinilideno y del 58% molar en isómero de doble enlace trisustituido) en tolueno (3.794 g) a lo largo de 5 horas, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 30°C. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 4 horas manteniendo la temperatura por debajo de 30°C. Se detuvo entonces la reacción cargando Ca(OH)₂ (857 g, 11,6 moles) en el reactor. Se filtró la mezcla de reacción apagada a través de tierra de diatomeas. Se destiló gradualmente el filtrado a vacío a 205°C para eliminar el tolueno y el fenol no reaccionado del producto de fenol alquilado con PIB (15.101 g, con un contenido del 10,7% en peso de PIB no reaccionado por análisis de cromatografía líquida).

Preparación del producto de reacción de Mannich a partir de fenol alquilado con PIB

Se cargaron el fenol alquilado con PIB del anterior procedimiento de preparación (13.901 g, 12,7 moles) y un solvente aromático (4.865 g) en un reactor y se calentaron hasta 48°C con agitación. Se cargó formalina (1.109 g, 13,7 moles, 37% en peso de formaldehído en agua) en el reactor a 48°C. Se cargó dimetilamina (1.502 g, 13,4 moles, 40% en peso de amina en agua) en el reactor a lo largo de 2 horas a 48°C. Se calentó la mezcla del reactor hasta 99°C para alcanzar un reflujo total mientras se eliminaba el destilado acuoso y orgánico mediante una trampa. Se calentó la mezcla gradualmente hasta 130°C y se mantuvo a 130°C durante 2 horas. Se destiló la mezcla a vacío a 130°C y -1 bar para eliminar cualquier resto de agua. Se volvió a cargar en el residuo el solvente aromático eliminado durante el reflujo y la destilación a vacío en el reactor y se filtró la mezcla resultante a través de tierra de diatomeas, para obtener el producto de reacción de Mannich (15.266 g, 0,8% de contenido en N, número base 31 como mg de equivalentes de KOH por g de muestra).

Evaluaciones de los depósitos en las válvulas de admisión de los motores de gasolina

Tabla 1 - Pruebas BMW 318i^a

Ejemplo	Fuente de PIB Mannich	DVA, mg ⁿ
1 (comparativo) ^b	-	163
2 (comparativo)	ACV ^c	12 ⁱ
3 (comparativo)	C ^d	78
4	69% ACV+31% C ^e	16,5
5	83% ACV+17% C ^f	46
6	70% ACV+30% C ^g	5

^a Se utilizaron composiciones de combustible que contenían un combustible con y sin un paquete de aditivos de combustible en un motor BMW 318i durante 2.500 millas siguiendo el procedimiento ASTM D5500-98 para evaluar el rendimiento de depósitos en la válvula de admisión. El combustible era gasolina regular sin plomo que contenía un 10% de etanol. El paquete de aditivos de combustible suministraba 72 ppm (partes por millón) en peso de un producto de reacción de Mannich y 4,5 ppm en peso de una poliéter amina. Se preparó el producto de reacción de Mannich a partir de un fenol alquilado con PIB (poliisobutileno), formaldehído y dimetilamina, donde el PIB tenía un peso molecular próximo a 1.000.

^b El Ejemplo 1 es una línea basal comparativa de combustible sin un paquete de aditivos de combustible.

^c El producto de reacción de Mannich fue preparado a partir de un PIB de alto contenido en vinilideno (ACV) que contenía un 88% molar de isómero de alfa-vinilideno.

^d El producto de reacción de Mannich fue preparado a partir de un PIB convencional (C) que contenía un 11% molar de isómeros de alfa- y beta-vinilideno y un 66% molar de isómero de doble enlace trisustituido.

^e El producto de reacción de Mannich era una mezcla de un producto de reacción de Mannich procedente del PIB de alto contenido en vinilideno del Ejemplo 2 y un producto de reacción de Mannich procedente del PIB convencional del Ejemplo 3 respectivamente en una razón de % en peso de 69:31.

^f El producto de reacción de Mannich era una mezcla de un producto de reacción de Mannich procedente del PIB de alto contenido en vinilideno del Ejemplo 2 y un producto de reacción de Mannich procedente del PIB convencional del Ejemplo 3 respectivamente en una razón de % en peso de 83:17.

^g El producto de reacción de Mannich fue preparado a partir de una mezcla de PIB de alto contenido en vinilideno y PIB convencional respectivamente en una razón de % en peso de 70:30. El PIB de alto contenido en vinilideno tenía un peso molecular medio numérico de 961 y un contenido del 97,5% molar en isómeros de alfa- y beta-vinilideno. El PIB convencional tenía un peso molecular medio numérico de 970, un contenido del 20% molar en isómeros de alfa- y beta-vinilideno y un contenido del 58% molar en isómero trisustituido.

^h Depósitos en la válvula de admisión (DVA) en miligramos.

ⁱ El resultado de los depósitos en la válvula de admisión era la media de dos pruebas de motor que dieron depósitos en la válvula de admisión de 12,8 y 11,4 mg.

Tabla 2 - Pruebas M102E^a

Ejemplo	Fuente de PIB Mannich/Amina	DVA, mg ^g
1 (comparativo)	ACV/DMA ^b	63,5 (91&36) ^h
2 (comparativo)	C/DMA ^c	400 (401&399) ^h
3 (comparativo)	ACV/EDA ^d	78
4	65%ACV+35%C/DMA ^e	35,5 (41&30) ^h
5	65%ACV+35%C/EDA ^f	74

^a Se utilizaron composiciones de combustible que contenían gasolina y una dosis fija de un paquete de aditivos de un producto de reacción de Mannich y un poliéter en un motor M102E siguiendo el procedimiento de CEC-F-05-A-93. Se preparó el producto de reacción de Mannich a partir de fenol alquilado con PIB, formaldehído y dimetilamina o etilendiamina, donde el PIB tenía un peso molecular próximo a 1.000.

^b Se preparó el producto de reacción de Mannich a partir de PIB de alto contenido en vinilideno (ACV) que tenía un 97,5% molar de contenido en isómeros de alfa- y beta-vinilideno y dimetilamina (DMA).

^c Se preparó el producto de reacción de Mannich a partir de PIB convencional (C) que tenía un 20% molar de contenido en isómeros de alfa- y beta-vinilideno y un 58% molar de contenido en isómero de doble enlace trisustituido y dimetilamina.

^d Se preparó el producto de reacción de Mannich a partir del PIB de alto contenido en vinilideno del Ejemplo 1 y etilendiamina (EDA).

^e Se preparó el producto de reacción de Mannich a partir de una mezcla del PIB de alto contenido en vinilideno del Ejemplo 1 y del PIB convencional del Ejemplo 2 respectivamente en una razón de % en peso de 65:35 y dimetilamina.

^f Se preparó el producto de reacción de Mannich a partir de una mezcla del PIB de alto contenido en vinilideno del Ejemplo 1 y del PIB convencional del Ejemplo 2 respectivamente en una razón de % en peso de 65:35 y etilendiamina.

^g Depósitos en la válvula de admisión (DVA) en miligramos.

^h El resultado de los depósitos en la válvula de admisión era la media de dos pruebas de motor.

5 Evaluaciones de los análisis termogravimétricos de fenoles alquilados con PIB

Se evaluaron cuatro fenoles alquilados con PIB (fenoles PIB) por análisis termogravimétrico (ATG) llevado a cabo en nitrógeno para la estabilidad térmica y llevado a cabo en aire para la estabilidad oxidativa. Las cuatro muestras eran un fenol PIB procedente de PIB de alto contenido en vinilideno, un fenol PIB procedente de PIB convencional, un fenol PIB procedente de la mezcla del fenol PIB de alto contenido en vinilideno y del fenol PIB convencional respectivamente en una razón ponderal de 65:35, y un fenol PIB procedente de la alquilación con una mezcla del PIB de alto contenido en vinilideno y del PIB convencional respectivamente en una razón ponderal de 65:35. En general, el análisis ATG indica que los materiales que tienen menos pérdida de peso en un rango de temperatura son más estables. La Figura 1a es el gráfico del ATG en nitrógeno para la estabilidad térmica para las cuatro muestras de fenol PIB de un 0 a un 100% de pérdida de peso. La Figura 1b es un gráfico expandido de la Figura 1a de un 0 a un 50% de pérdida de peso, que muestra que el fenol PIB (Mezcla de PIB 65:35 - Fenol PIB) procedente de la alquilación con una mezcla de PIB de alto contenido en vinilideno y de PIB convencional es más estable térmicamente que los otros fenoles PIB de 175 a 350°C. La Figura 2a es el gráfico del ATG en aire para la estabilidad oxidativa para las cuatro muestras de fenol PIB de un 0 a un 100% de pérdida de peso. La Figura 2b es un gráfico expandido de la Figura 2a de un 0 a un 50% de pérdida de peso, que muestra que el fenol PIB (PIB mezclado 65:35 - Fenol PIB) procedente de la alquilación con una mezcla de PIB de alto contenido en vinilideno y de PIB convencional es más estable oxidativamente que los otros fenoles PIB de 150 a 300°C.

Todos los tratamientos químicos o los contenidos que aparecen en esta solicitud en relación a la presente invención se entienden como principios activos a menos que se indique de otro modo, incluso aunque pueda haber presencia de solventes o diluyentes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aditivos que comprende:

- 5 un producto de reacción de Mannich de
- a) un compuesto hidroxiaromático alquilado con poliisobutileno,
 - b) un aldehído y
 - c) una amina que contiene al menos un grupo amino reactivo,

10 donde dicho poliisobutileno deriva de un poliisobutileno convencional y un poliisobutileno de alto contenido en vinilideno en una razón ponderal de poliisobutileno convencional a poliisobutileno de alto contenido en vinilideno de 15:85 a 60:40;

15 donde dicho poliisobutileno del compuesto hidroxiaromático alquilado con poliisobutileno deriva de:

- (i) la combinación del poliisobutileno convencional y el poliisobutileno de alto contenido en vinilideno antes de la alquilación del compuesto hidroxiaromático, o
- (ii) la combinación de un compuesto hidroxiaromático alquilado con el poliisobutileno convencional y un compuesto hidroxiaromático alquilado con el poliisobutileno de alto contenido en vinilideno,

20 donde el poliisobutileno de alto contenido en vinilideno tiene un contenido combinado en isómeros de doble enlace de alfa- y beta-vinilideno del 70% molar o superior.

25 2. La composición de aditivos de la reivindicación 1, donde el poliisobutileno convencional tiene un contenido en isómero de doble enlace trisustituido del 45% molar o superior.

30 3. La composición de aditivos de la reivindicación 1, donde el poliisobutileno del compuesto hidroxiaromático alquilado tiene un contenido en isómero de doble enlace de alfa- y beta-vinilideno del 50 al 95% molar y un contenido en isómero de doble enlace trisustituido del 4 al 40% molar.

35 4. La composición de aditivos de la reivindicación 1, donde dicho poliisobutileno deriva de la combinación de un producto de reacción de Mannich procedente de un compuesto hidroxiaromático alquilado con el poliisobutileno convencional y un producto de reacción de Mannich procedente de un compuesto hidroxiaromático alquilado con el poliisobutileno de alto contenido en vinilideno.

40 5. La composición de aditivos de la reivindicación 1, donde dicho poliisobutileno tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 3.000.

45 6. La composición de aditivos de la reivindicación 1, donde el compuesto hidroxiaromático es fenol, el aldehído es formaldehído o un equivalente reactivo del mismo y la amina es una monoamina secundaria, una alquilendiamina o una mezcla de éstas.

50 7. Una composición de concentrado de aditivos de combustibles para un motor de combustión interna, que comprende:

- un solvente,
- la composición de aditivos de la reivindicación 1 y
- eventualmente uno o más aditivos de combustibles adicionales.

55 8. Una composición de combustible para un motor de combustión interna, que comprende:

- una cantidad mayor de un combustible y
- una cantidad menor de la composición de aditivos de la reivindicación 1.

60 9. Una composición de combustible para un motor de combustión interna, que comprende:

- una cantidad mayor de un combustible y
- una cantidad menor de la composición de concentrado de aditivos de combustibles de la reivindicación 7.

65 10. Un método para reducir la formación de depósitos en un sistema combustible de un motor de combustión interna, que comprende:

- la operación del motor con la composición de combustible de la reivindicación 8.

11. Un procedimiento para preparar la composición de aditivos de la reivindicación 1, que comprende la preparación de un compuesto de Mannich por reacción de

- 5
- a) un compuesto hidroxiaromático alquilado con poliisobutileno,
 - b) un aldehído y
 - c) una amina que contiene al menos un grupo amino reactivo,

donde dicho poliisobutileno deriva de un poliisobutileno convencional y un poliisobutileno de alto contenido en vinilideno.

10

Figura 1a. Análisis ATG en nitrógeno (estabilidad térmica)

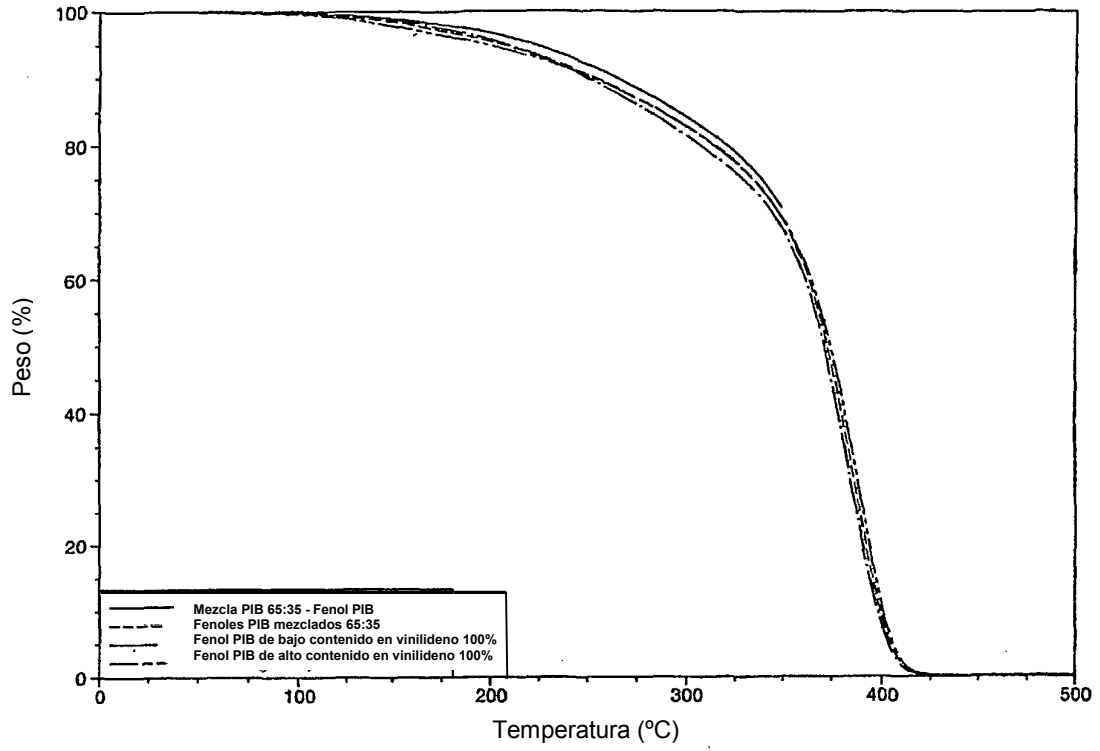


Figura 1b. Análisis ATG en nitrógeno expandido (estabilidad térmica)

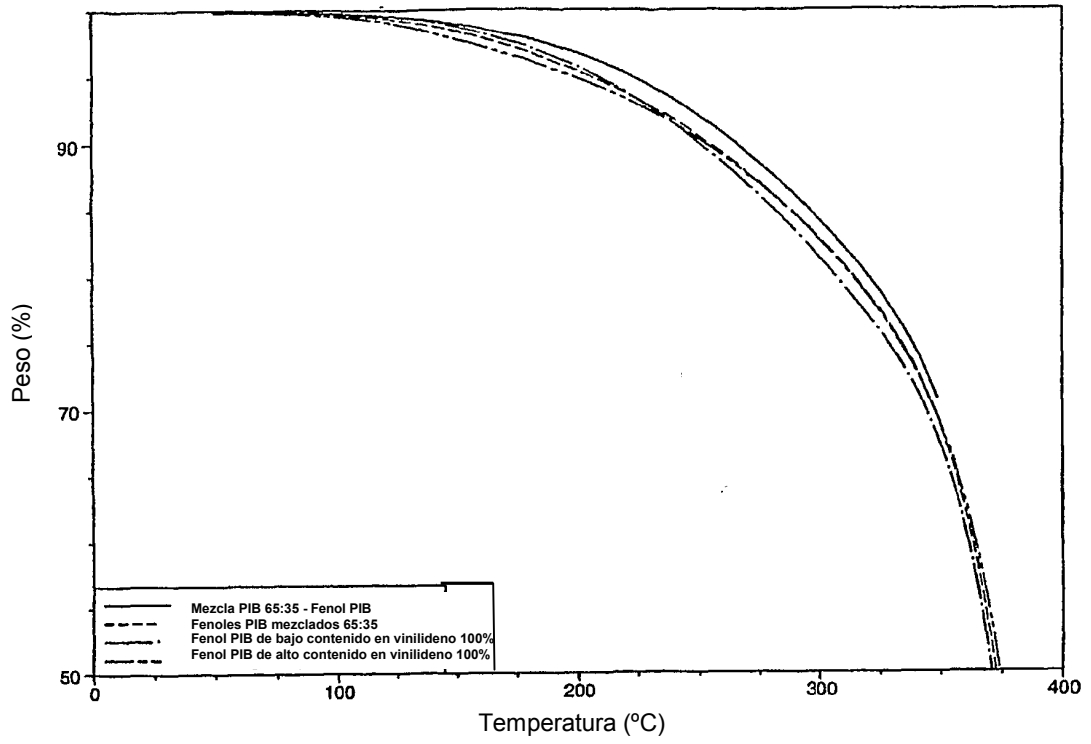


Figura 2a. Análisis ATG en aire (estabilidad oxidativa)

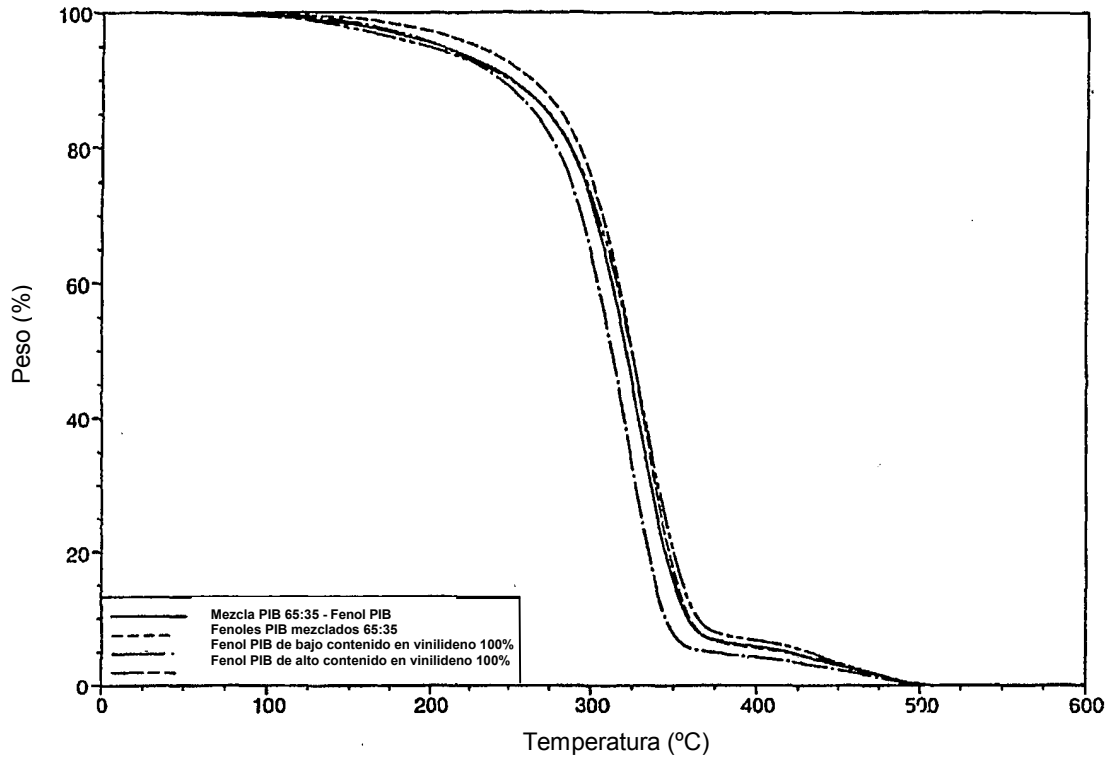


Figura 2b. Análisis ATG en aire expandido (estabilidad oxidativa)

