

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 852**

51 Int. Cl.:

C10L 1/2383	(2006.01)	C10L 1/2387	(2006.01)
C10L 1/238	(2006.01)	C10L 1/223	(2006.01)
C10L 1/22	(2006.01)		
C10L 1/222	(2006.01)		
C10L 1/232	(2006.01)		
C10L 10/00	(2006.01)		
C10L 1/14	(2006.01)		
C10L 10/18	(2006.01)		
C10L 10/14	(2006.01)		
C10L 1/224	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2012 E 12737233 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2726580**

54 Título: **Compuestos de nitrógeno cuaternizados y su uso como aditivos en carburantes y lubricantes**

30 Prioridad:

28.06.2011 EP 11171763

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

17.08.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RÖGER-GÖPFERT, CORNELIA;
BÖHNKE, HARALD;
GRABARSE, WOLFGANG;
KÖNIG, HANNAH MARIA;
HANSCH, MARKUS y
VÖLKELE, LUDWIG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 579 852 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

Compuestos de nitrógeno cuaternizados y su uso como aditivos en carburantes y lubricantes

La presente invención se refiere a compuestos de nitrógeno cuaternizados novedosos, a su preparación y a su uso como aditivo de carburante, tal como en particular como paquetes de aditivos de aditivo detergente que contienen estos compuestos; así como a carburantes con aditivos de este tipo. Además, la presente invención se refiere al uso de estos compuestos de nitrógeno cuaternizados como sustancia de adición a carburantes para reducir o evitar deposiciones en los sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de Common Rail (sistemas de inyección por bomba a un colector común), para reducir el consumo de carburante de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección Common Rail y para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección Common Rail.

Estado de la técnica:

En motores diésel de inyección directa se inyecta el carburante a través de una tobera de inyección de varios orificios que lleva directamente al espacio de combustión del motor y se distribuyen lo más finamente posible (nebuliza), en lugar de introducirse como en un motor diésel (de cámara) clásico en una cámara previa o de turbulencia. La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su elevada potencia para motores diésel y un consumo a pesar de esto reducido. Además, estos motores consiguen un par muy elevado incluso con velocidades de giro bajas.

Actualmente se emplean en esencia tres procedimientos para inyectar el carburante directamente en el espacio de combustión del motor diésel: la bomba de inyección de distribuidor convencional, el sistema de bomba-tobera (sistema de inyección unitario o sistema de bomba unitaria) y el sistema Common Rail.

En el sistema Common Rail se impulsa el carburante diésel por una bomba con presiones de hasta 2000 bar a una conducción de alta presión, la Common Rail. Partiendo de la Common Rail parten conducciones de empalme hasta los distintos inyectores que inyectan el carburante directamente en el espacio de combustión. A este respecto, en el Common Rail está aplicada siempre la presión completa lo que posibilita una inyección múltiple o una forma especial de inyección. Por el contrario, en otros sistemas de inyección es posible solo una menor variación de la inyección. La inyección en el Common Rail se clasifica esencialmente en tres grupos: (1) pre-inyección, mediante la cual se consigue esencialmente una combustión más suave, de tal manera que se reducen ruidos duros de combustión ("clavado") y el funcionamiento del motor parece calmado; (2) inyección principal que en particular es responsable de un buen recorrido de par; y (3) inyección posterior que sirve en particular para un valor de NO_x reducido. Por norma general, en esta inyección posterior, el carburante no se quema sino que se evapora en el cilindro por calor residual. La mezcla formada a este respecto de gas de escape/carburante se transporta a la instalación de gas de escape, donde el carburante en presencia de catalizadores adecuados actúa como agente de reducción para los óxidos de nitrógeno NO_x.

Gracias a la inyección individual en cuanto a cilindro, variable, en el sistema de inyección Common Rail se puede incluir positivamente en la expulsión de sustancias nocivas del motor, por ejemplo, la expulsión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y en particular de partículas (hollín). Esto posibilita, por ejemplo, que los motores equipados con sistemas de inyección Common Rail puedan satisfacer la norma Euro 4 en teoría incluso sin filtros de partículas adicionales.

En motores diésel Common Rail modernos, pueden formarse en determinadas condiciones, por ejemplo, en el caso del uso de carburantes que contienen biodiésel o de carburantes con impurezas de metal tales como compuestos de cinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos de metal, y en las aberturas del inyector se pueden formar deposiciones que influyen negativamente el comportamiento de inyección del carburante y, por ello, perjudican el rendimiento del motor, es decir, en particular reducen el rendimiento, pero en parte también empeora la combustión. La formación de deposiciones se intensifica adicionalmente mediante perfeccionamientos constructivos de los inyectores, en particular debido al cambio de la geometría de las toberas (aberturas cónicas más estrechas con una salida redondeada). Para un funcionamiento óptimo de forma permanente de motor e inyectores se tienen que evitar o reducir tales deposiciones en las aberturas de la tobera mediante aditivos adecuados de carburantes.

En los sistemas de inyección de motores diésel modernos, las deposiciones causan significativos problemas de rendimiento. Se sabe ampliamente que tales deposiciones pueden conducir en los canales de pulverización a una reducción del flujo de carburante y, con ello, a pérdidas de potencia (power loss). Las deposiciones en la punta del inyector, por el contrario, perjudican la configuración óptima de niebla de pulverización de carburante y, por ello, causan una combustión empeorada y, asociado a esto, mayores emisiones y un mayor consumo de carburante. A diferencia de estos fenómenos de deposición "externos" convencionales, también las deposiciones "internas" (resumidas como deposiciones de inyector diésel internas (IDID)) en determinadas partes de los inyectores, tal como en la aguja de la tobera, en el modo de control en el émbolo de válvula, en el asiento de válvula, en la unidad de control y en las guías de estos componentes dan cada vez más problemas de rendimiento. Los aditivos convencionales muestran un efecto insuficiente frente a estas IDID.

En el documento US 4.248.719 se describen sales de amonio cuaternizadas que se preparan mediante reacción de un alquensuccinimida con un éster de ácido monocarboxílico y que se aplican como dispersantes en aceites lubricantes para evitar la formación de lodo. En particular se describe, por ejemplo, la reacción de anhídrido de ácido poli (isobutil succínico) (PIBSA) con N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) y la cuaternización con salicilato de metilo. Una aplicación en carburantes, en particular carburantes diésel, sin embargo, allí no se propone. Allí no se describe el uso de PIBSA con reducidos grados de bismaleinización < 20 %.

En el documento US 4.171.959 están descritas sales de amonio cuaternizadas de succinimidias sustituidas con hidrocarbilo que son adecuadas como aditivos detergentes para composiciones de carburante de gasolina. Para la cuaternización se emplean preferentemente halogenuros de alquilo. Además se mencionan carboxilatos y sulfatos de hidrocarbilo C₂-C₈ orgánicos. Por consiguiente, las sales de amonio cuaternizadas facilitadas de acuerdo con la enseñanza de ese documento presentan como contraión o bien un halogenuro o bien un carboxilato de hidrocarbilo C₂-C₈ o un grupo sulfonato hidrocarbilo C₂-C₈. Allí tampoco se describe el uso de PIBSA con reducidos grados de bismaleinización < 20 %.

Por el documento EP-A-2033945 son conocidos mejoradores del flujo en frío que se preparan mediante cuaternización de monoaminas terciarias especiales que llevan al menos un resto alquilo C₈-C₄₀ con un éster de alquilo C₁-C₄ de ácidos carboxílicos especiales. Son ejemplos de tales ésteres de ácido carboxílico oxalato de dimetilo, maleato de dimetilo, ftalato de dimetilo y fumarato de dimetilo. En el documento EP-A-2033945 o se demuestran otras aplicaciones distintas de la mejora del valor CFPP de destilados centrales.

El documento WO 2006/135881 describe sales de amonio cuaternizadas preparadas mediante condensación de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene átomos de oxígeno o de nitrógeno con un grupo amino terciario y posterior cuaternización mediante epóxido de hidrocarbilo en combinación con cantidades estequiométricas de un ácido, tal como en particular ácido acético. Otros agentes de cuaternización reivindicados en el documento WO 2006/135881 son sulfatos de dialquilo, halogenuros de bencilo y carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, habiéndose examinado experimentalmente sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo y carbonato de dimetilo.

Sin embargo, los agentes de cuaternización usados preferentemente en el documento WO 2006/135881 presentan graves desventajas tales como: toxicidad o carcinogenicidad (por ejemplo, sulfato de dimetilo y óxidos de alquileo, y bencilo), ninguna combustión exenta de residuos (por ejemplo, en sulfato de dimetilo y halógeno de alquilo) así como una reactividad insuficiente que conduce a una cuaternización incompleta o condiciones de reacción no económicas (largos tiempos de reacción, elevadas temperaturas de reacción, exceso de agente de cuaternización, por ejemplo, de carbonato de dimetilo).

El documento WO 2011/141731 A1 describe una composición de carburante de gasolina que contiene una sal de amonio cuaternario como aditivo. Este aditivo se prepara mediante la reacción de un éster de ácido carboxílico con un producto de reacción que se puede obtener mediante la reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo con un compuesto que contiene un grupo de oxígeno o de nitrógeno así como un grupo amonio cuaternizable. El aditivo se usa para la reducción de deposiciones en válvula de entrada o toberas de inyección de un motor de gasolina.

El documento WO 2011/095819 A1 describe una composición de carburante diésel que contiene como aditivo una sal de amonio cuaternario. El aditivo se usa para minimizar la pérdida de potencia en motores diésel de inyección directa o para reducir deposiciones en toberas de inyección en motores diésel de inyección directa. La preparación del aditivo se realiza mediante la reacción de un éster de ácido carboxílico con un producto de reacción que se puede obtener mediante la reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo con un compuesto que contiene un grupo oxígeno o nitrógeno así como un grupo amonio cuaternizable.

Por lo tanto, existía el objetivo de facilitar aditivos de carburante cuaternizados mejorados, en particular a base de compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo, que ya no presentan las desventajas mencionadas del estado de la técnica.

Breve descripción de la invención:

Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que el anterior objetivo se resuelve facilitando compuestos de nitrógeno cuaternizados especiales o composiciones de carburante con aditivos de este tipo.

Sorprendentemente, los aditivos de acuerdo con la invención preparados de este modo son superiores en muchos aspectos a los aditivos de acuerdo con el estado de la técnica, preparados de forma convencional: poseen una menor toxicidad (causado por la elección adecuada del agente de cuaternización, se quemán sin residuos (ashless), muestran un elevado contenido en producto cuaternizado y permiten una conducción económica de la reacción durante su preparación y presentan, sorprendentemente, propiedades de manejo mejoradas, tales como en particular solubilidad mejorada, tal como en particular en paquetes de aditivos de rendimiento diésel. Al mismo tiempo, los aditivos de acuerdo con la invención muestran un efecto mejorado en relación con la evitación de deposiciones en motores diésel, tal como se ilustra en particular mediante los ejemplos de aplicación adjuntos.

Descripción detallada de la invención:**A1) Formas de realización especiales**

La presente invención se refiere, en particular, a las siguientes formas de realización especiales:

- 5 1. Composición de carburante, en particular composición de carburante que contiene en una cantidad principal de un carburante habitual una parte (en particular una cantidad eficaz) de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado (o una subfracción del mismo obtenida mediante purificación del producto de reacción, que contiene un compuesto de nitrógeno cuaternizado), siendo obtenible el producto de reacción mediante
- 10 a1) reacción de un compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo de alto peso molecular, con un compuesto que comprende al menos un grupo oxígeno o nitrógeno reactivo con el ácido policarboxílico (que en particular se puede añadir o condensar) y que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, obteniéndose un compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo cuaternizable (mediante adición o condensación), y
- 15 a2) su posterior reacción con un agente de cuaternización que convierte el al menos un grupo amino cuaternizable, tal como, por ejemplo, terciario, en un grupo amonio cuaternario, siendo el agente de cuaternización el éster de alquilo de un ácido monocarboxílico o ácido policarboxílico cicloaromático o cicloalifático (en particular un ácido mono- o dicarboxílico) o de un ácido policarboxílico alifático (en particular ácido dicarboxílico); o
- 20 b) reacción de un compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo de alto peso molecular cuaternizable, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable con un agente de cuaternización que convierte al menos un grupo amino cuaternizable, tal como, por ejemplo, terciario, en un grupo amonio cuaternario, siendo el agente de cuaternización el éster de alquilo de un ácido monocarboxílico o ácido policarboxílico cicloaromático o cicloalifático (en particular de un ácido mono- o dicarboxílico) o de un ácido policarboxílico alifático (en particular ácido dicarboxílico),
- 25 empleándose por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable aproximadamente de 1,1 a aproximadamente 2,0 o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,0 equivalentes de agente de cuaternización; y/o
- 30 el compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo es un poli(ácido isobutenilsuccínico) o un anhídrido del mismo, presentando el mismo un grado de bismaleinización del 2 al 20 % en peso o del 2 al 15 % en peso, en cada caso en relación con el producto de reacción.
2. Composición de carburante según la forma de realización 1, empleándose por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0 o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,0 equivalentes, tal como, por ejemplo, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8 o 1,9 equivalentes de agente de cuaternización. Mediante el aumento de la parte de agente de cuaternización en el intervalo reivindicado se pueden conseguir rendimientos de producto claramente mejorados.
- 35 3. Composición de carburante según una de las formas de realización anteriores, siendo el compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo un poli(ácido isobutenilsuccínico) o un anhídrido del mismo, presentando el mismo un grado de bismaleinización del 2 al 20 % o del 2 al 15 %, tal como, por ejemplo, del 15, 14, 13, 12, 11,10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 o 2 %, en cada caso en relación con el producto de reacción.
- 40 Grados reducidos de bismaleinización pueden contribuir a una clara mejora de la solubilidad del aditivo y/o la compatibilidad de los constituyentes en la formulación de paquetes de aditivos.
4. Composición de carburante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, siendo el agente de cuaternización un compuesto de fórmula general 1.
- 45
$$R_1OC(O)R_2 \quad (1)$$
- en la que
- 50 R_1 se refiere a un resto hidrocarbilo de bajo peso molecular, tal como resto alquilo o alqueno, en particular un resto alquilo inferior, tal como en particular metilo o etilo y
- R_2 se refiere a un resto hidrocarbilo cíclico mononuclear dado el caso sustituido, en particular un resto arilo o cicloalquilo o cicloalqueno, en particular, arilo, tal como fenilo, estando seleccionado sustituyente de OH, NH₂, NO₂, C(O)OR₃ y R₁OC(O)-, en la que R₁ posee los significados que se han indicado anteriormente y R₃ se refiere a H o R₁, siendo el sustituyente en particular OH. En particular, el agente de cuaternización es un ftalato o un salicilato, tal como ftalato de dimetilo o salicilato de metilo.
- 55 5. Composición de carburante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, siendo el agente de cuaternización un compuesto de fórmula general 2



en la que

5 R_1 y R_{1a} se refieren, independientemente entre sí, a un resto hidrocarbilo de bajo peso molecular, tal como un resto alquilo o alqueno, en particular un resto alquilo inferior y A se refiere a hidrocarbilo (tal como en particular alqueno C_1-C_7 o alqueno C_2-C_7).

6. Composición de carburante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, presentando el compuesto de nitrógeno cuaternizado un peso molecular promedio en número en el intervalo de 400 a 5000, en particular de 800 a 3000 o de 900 a 1500.

10 7. Composición de carburante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, estando seleccionado un agente de cuaternización entre salicilatos de alquilo, ftalatos de dialquilo y oxalatos de dialquilo; cabiendo mencionar en particular salicilatos de alquilo, en particular salicilatos de alquilo inferior, tales como salicilatos de metilo, etilo y n-propilo.

15 8. Composición de carburante de acuerdo con la forma de realización 1, estando seleccionado el compuesto reactivo con el ácido policarboxílico (que se puede añadir o condensar) que contiene un grupo oxígeno o nitrógeno así como al menos un grupo amino cuaternizable entre

- 20 a. Mono- o poliaminas sustituidas con hidroxilo alquilo con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable
 b. Poliaminas aromáticas o no aromáticas, heterocíclicas, cíclicas, de cadena lineal o ramificadas con al menos un grupo amino primario o secundario y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;
 c. piperazinas,

cabiendo mencionar en particular el grupo a.

25 9. Composición de carburante de acuerdo con la forma de realización 8, estando seleccionado el compuesto reactivo con el ácido policarboxílico, que en particular se puede añadir o condensar, que contiene un grupo oxígeno o nitrógeno así como al menos un grupo amino cuaternizable entre

- 30 a. Monoaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo.
 b. Diaminas alifáticas de cadena lineal o ramificadas con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno terciario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterocíclicos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario;

cabiendo mencionar en particular el grupo a.

35 10. Composición de carburante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, seleccionada entre carburantes diésel, carburantes de biodiésel, carburantes de gasolina y carburantes de gasolina que contienen alcohol.

40 11. Composición de carburante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, siendo el compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo un poli(ácido isobutenilsuccínico) o un anhídrido (PIBSA) del mismo, presentando el mismo un grado reducido de bismaleinización, en particular del 10 % o menos del 10 %, tal como, por ejemplo, del 2 al 9 o del 3 al 7 %. En particular, tales PIBSA se derivan de HR-PIB con un Mn en el intervalo de aproximadamente 400 a 3000.
 En particular, las anteriores composiciones de carburantes son, sobre todo, carburantes diésel.

45 12. Uso de un producto de reacción obtenible según un procedimiento de acuerdo con la definición en una de las formas de realización anteriores, en particular de acuerdo con la forma de realización 2, 3, 4, 5 y, sobre todo como la forma de realización 7, 8 o 9 o del producto de reacción de compuesto de nitrógeno cuaternizado obtenido mediante purificación parcial o completa como un aditivo de carburante.

50 En una configuración particular (A) de la invención se facilitan productos de reacción cuaternizados que se preparan partiendo de poli(ácido isobutenilsuccínico) o un anhídrido del mismo, presentando este compuesto un grado de bismaleinización del 2 al 20 % o del 2 al 15 % tal como, por ejemplo, del 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 o 2 %. Este compuesto de poli(ácido isobutenilsuccínico) se hace reaccionar con un compuesto que comprende al menos un grupo de oxígeno o nitrógeno reactivo con el compuesto de poli(ácido isobutenilsuccínico) (en particular que se puede añadir o condensar) y que contiene al menos un grupo amino cuaternizable (mediante adición o condensación) y a continuación se cuaterniza. En una configuración particular (B) de la invención se facilitan productos de reacción cuaternizados que se obtienen mediante cuaternización con
 55 aplicación de un exceso de agente de cuaternización. En particular, por equivalente de átomo de nitrógeno

terciario cuaternizable se emplean de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0 o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,0 equivalentes, tal como, por ejemplo, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8 o 1,9 equivalentes de agente de cuaternización. Son agentes de cuaternización particularmente útiles aquellos de fórmula (1), en particular los ésteres de alquilo inferior del ácido salicílico tales como salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n- e i-propilo y salicilato de n- i- o *terc*-butilo. En otra configuración particular (C) se combina la configuración (A) y (B), es decir, si los compuestos cuaternizables preparados a partir de los anteriores compuestos de poli(ácido isobutenilsuccínico) de acuerdo con la configuración (A) se cuaterniza de acuerdo con la configuración (B).

13. Uso de un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la forma de realización 12, preparado según un procedimiento que comprende la reacción de un compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo cuaternizable, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable terciario con un agente de cuaternización que convierte el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario, siendo el agente de cuaternización un éster de alquilo de un ácido monocarboxílico o ácido policarboxílico cicloaromático o cicloalifático (en particular de ácido mono- o dicarboxílico) o de un ácido policarboxílico alifático (en particular ácido dicarboxílico) y empleándose el equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0 o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,0 equivalentes de agente de cuaternización como un aditivo de carburante.

14. Uso de un producto de reacción o de un compuesto de nitrógeno cuaternizado según la forma de realización 12 o de un compuesto preparado según la forma de realización 13 como aditivo de carburante, en particular aditivo de carburante diésel.

15. Uso según la forma de realización 14 como aditivo para la reducción del consumo de carburante de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección Common Rail tales como, por ejemplo, determinado en el ensayo XUD9 según CEC-F-23-01, y/o para la minimización de la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistema de inyección Common Rail tal como se determina, por ejemplo, en un ensayo DW10 basándose en CEC F-098-08.

16. Uso de acuerdo con la forma de realización 14 como aditivo de carburante de gasolina para la reducción de deposiciones en el sistema de entrada de un motor de gasolina tal como en particular motores DISI (Direct Injection Spark Igniton) y PFI (Port Fuel Injector).

17. Uso según la forma de realización 14 como aditivo de carburante diésel, en particular como mejorador del flujo en frío, como aditivo anti sedimentación de cera (WASA) o como aditivo para la reducción y/o evitación de deposiciones en los sistemas de inyección, tales como en particular los depósitos de inyector de diésel internos (IDID) y/o de la adhesión de válvula en motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección Common Rail.

Además en el presente documento está descrito:

18. Concentrado de aditivo que contiene en combinación con otros aditivos de carburante diésel o gasolina, en particular aditivos de carburante diésel, al menos un producto de reacción o un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en la forma de realización 12 o preparado según la forma de realización 13.

A2) Definiciones generales

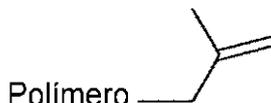
Una "condensación" o "reacción de condensación" en el sentido de la presente invención describe la reacción de dos moléculas con escisión de una molécula de menor tamaño, en particular de una molécula de agua. Si analíticamente no se puede comprobar una escisión de este tipo, en particular no se puede comprobar en cantidades estequiométricas y, a pesar de esto, las dos moléculas reaccionan, por ejemplo, con adición, entonces la correspondiente reacción de ambas moléculas se produce "sin condensación".

Si no se realizan indicaciones en sentido contrario, se aplican los siguientes significados generales:

"hidrocarbilo" ha de interpretarse de forma extensa y comprende restos del carburo lineales o ramificados tanto de cadena larga como de cadena corta que pueden contener en su cadena dado el caso adicionalmente heteroátomos, tales como, por ejemplo, O, N, NH, S.

Los restos heterocarbilo "de cadena larga" o "de alto peso molecular" tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de 85 a 20.000, tal como por ejemplo 113 a 10.000, o de 200 a 10.000 o de 350 a 5000, tal como por ejemplo de 350 a 3000, de 500 a 2500, de 700 a 2500 o de 800 a 1.500. En particular, en esencia están contruidos a partir de constituyentes de monómeros C₂₋₆, en particular C₂₋₄, tales como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de los mismos, pudiendo estar distribuidos estadísticamente en los distintos monómeros o introducidos mediante polimerización como bloques. Tales restos hidrocarbilo de cadena larga se denominan también restos polialquilenos o resto polialquilenos C₂₋₆ o C₂₋₄. Están descritos restos hidrocarbilo de cadena larga adecuados y su preparación, por ejemplo, también en el documento WO2006/135881 y la bibliografía citada en ese documento.

Son ejemplos de restos polialquileo particularmente útiles los restos poliisobutenilo, derivados de los denominados poliisobutenos "altamente reactivos" (HR-PIB), que se caracterizan por un elevado contenido en dobles enlaces dispuestos de forma terminal (véase, por ejemplo, también Rath y col., Lubrication Science (1999), 11-2, 175-185). A este respecto, son dobles enlaces dispuestos de forma terminal dobles enlaces alfa-olefinicos del tipo



que se denominan conjuntamente también dobles enlaces vinilideno. Son poliisobutenos altamente reactivos adecuados, por ejemplo, poliisobutenos que presentan una parte de dobles enlaces vinilideno del más del 70 % en moles, en particular de más del 80 % en moles o de más del 85 % en moles. Se prefieren en particular poliisobutenos que presentan armazones poliméricos unitarios. Los armazones poliméricos unitarios presentan en particular poliisobutenos que están contruidos en al menos el 85 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso y de forma particularmente preferente al menos el 95 % en peso de unidades de isobuteno. Preferentemente, tales poliisobutenos altamente reactivos presentan un peso molecular promedio número en el intervalo que se ha mencionado anteriormente. Además, los poliisobutenos altamente reactivos pueden presentar una polidispersidad en el intervalo de 1,05 a 7, en particular de aproximadamente 1,1 a 2,5, tal como, por ejemplo, de menos de 1,9 o menos de 1,5. Por polidispersidad se entiende el cociente de peso molecular promedio en peso Mw dividido por el peso molecular promedio en número Mn.

10

15

Son poliisobutenos altamente reactivos particularmente adecuados, por ejemplo, las marcas Glissopal de BASF SE, en particular Glissopal[®] 1000 (Mn = 1000), Glissopal[®]V 33 (Mn = 550), Glissopal[®] 1300 (Mn = 1300) y Glissopal[®] 2300 (Mn = 2300) y sus mezclas. Se pueden ajustar otros pesos moleculares promedio en número según una forma en principio conocida mediante mezcla de poliisobutenos con diferentes pesos moleculares promedios en número o mediante concentración por extracción de poliisobutenos de determinados intervalos de peso molecular.

20

25

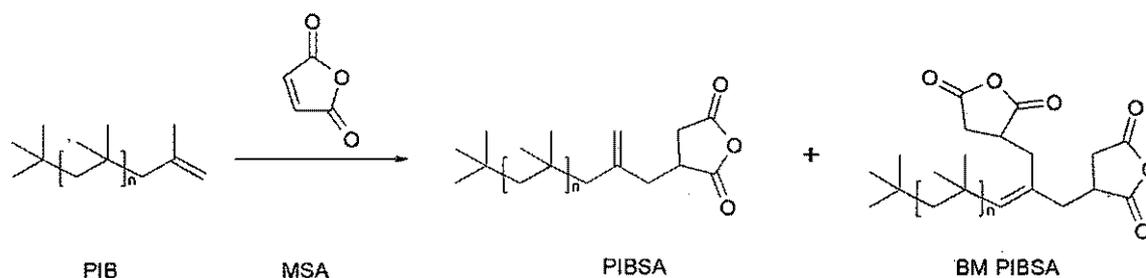
Se prepara PIBSA de forma en principio conocida mediante reacción de PIB con anhídrido de ácido maleico (MSA), produciéndose en principio una mezcla de PIBSA y PIBSA bismaleinizado (BM PIBSA, véase con el Esquema 1, más adelante), que por norma general no se separa sino que se emplea como tal en reacciones posteriores. La relación de los dos componentes entre sí se puede indicar mediante "grado de bismaleinización" (BMG). En sí, el BMG es conocido (véase también el documento US 5.883.196). También se puede determinar el BMG según la siguiente fórmula:

$$\text{BMG} = 100 \% \times [(\% \text{ en peso (BM PIBSA)}) / (\% \text{ en peso (BM PIBSA)} + \% \text{ en peso (PIBSA)})]$$

30

refiriéndose % en peso (X) al porcentaje en peso del componente X (X = PIBSA o BM PIBSA) en el producto de reacción de PIB con MSA

Esquema 1



35

Por el estado de la técnica se conocen compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo con un "grado reducido de bismaleinización", en particular los correspondientes poli(ácidos isobutenilsuccínicos) o anhídridos de los mismos (denominados en conjunto también como PIBSA) son ventajosos, en particular, grados de bismaleinización del 20 % o menos, o del 15 % o menos, tal como, por ejemplo, del 14, 13, 12 o del 10 %; o del 10 % o menos, tal como, por ejemplo, del 2-9, 3-8, 4-7, 5 o 6 %. Su preparación dirigida está descrita, por ejemplo como en el documento US 5.883.196. Para su preparación son adecuados, en particular, los anteriores poliisobutenos altamente reactivos con un Mn en el intervalo de aproximadamente 500 a 2500, tal como por ejemplo de 550 a 3000, de 1000 a 2000 o de 1000 a 1500.

40

Como ejemplo no limitante de un PIBSA correspondiente se puede mencionar Glissopal[®] SA, derivado de HR-PIB (Mn = 1000), con un grado de bismaleinización del 9 %.

“Hidrocarbilo de cadena corta” o “hidrocarbilo de bajo peso molecular” se refiere, en particular, a alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada, interrumpido dado el caso por uno o varios, tal como, por ejemplo, 2, 3 o 4 grupos de heteroátomos tales como -O- o -NH- o dado el caso mono- o polisustituído, tal como sustituido, por ejemplo, 2, 3 o 4 veces.

5 “Alquilo” o “alquilo inferior” se refiere en particular a restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificada saturados con 1 a 4, 1 a 6, 1 a 8, o 1 a 10 o 1 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metil-pentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo; así como n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-decilo así como los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

10 “Hidroalquilo” se refiere, en particular, a los análogos mono- o polihidroxiados, en particular monohidroxiados de los restos alquilo anteriores, tales como, por ejemplo, los análogos monohidroxiados de restos alquilo de cadena lineal o ramificados anteriores, tales como, por ejemplo, grupos hidroalquilo lineales con grupos hidroxilo primarios, tales como hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo.

15 “Alqueno” se refiere a restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificados, mono- o poliinsaturados, en particular monoinsaturados con 2 a 4, 2 a 6, 2 a 8, 2 a 10 o 2 o 20 átomos de carbono y un doble enlace en una posición discrecional, por ejemplo, alqueno C_2-C_6 tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metil-etenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo.

20 “Alquilenilo” se refiere a grupos de puente de carbono de cadena lineal o ramificados una o varias veces con 1 a 10 átomos de carbono tales como, por ejemplo, grupos alquilenilo C_1-C_7 seleccionados de $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ o $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ o grupos alquilenilo C_1-C_4 seleccionados entre $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$.

25 “Alquilenilo” se refiere a los análogos mono- o poliinsaturados, en particular monoinsaturados de los anteriores grupos alquilenilo con 2 a 10 átomos de carbono, en particular alquilenilos C_2-C_7 o alquilenilo C_2-C_4 , tal como $-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-$, $-CH_2-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH=CH-$, $-CH(CH_3)-CH=CH-$, $-CH_2-C(CH_3)=CH-$.

30 “Restos hidrocarbilo cíclicos” comprenden en particular:

- Cicloalquilo: restos carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, cicloalquilo C_3-C_{12} , tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexilmetilo o cicloalquilo C_3-C_7 , tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo, pudiéndose realizar la unión al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C adecuado.
- Cicloalqueno: grupos hidrocarburo monoinsaturados monocíclicos con 5 a 8, preferentemente 6 miembros de anillo de carbono, tales como ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-ilo y ciclohexen-4-ilo;
- Arilo: restos aromáticos de uno o varios núcleos, preferentemente de uno o dos núcleos, dado el caso sustituidos con 6 a 20 tal como, por ejemplo, 6 a 10 átomos de carbono de anillo tales como, por ejemplo, fenilo, bifenilo, naftilo tal como 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluoroenilo, indenilo y fenantrenilo. Estos restos arilo pueden llevar, dado el caso, 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes iguales o distintos.

55 Los “sustituyentes” para los restos indicados en el presente documento están seleccionados, en particular cuando no se han efectuado otras indicaciones, entre los grupos ceto, $-COOH$, $-COO$ -alquilo, $-OH$, $-SH$, $-CN$, amino, $-NO_2$, alquilo o grupos alqueno.

El término “aproximadamente” en el contexto de una indicación numérica o de un intervalo de valores se refiere a divergencias de valores divulgados en concreto. En este caso se trata habitualmente de divergencias habituales. Las mismas pueden divergir de los valores indicados en concreto, por ejemplo, el $\pm 10\%$ a $\pm 0,1\%$. Típicamente, tales divergencias se encuentran en aproximadamente de $\pm 8\%$ a $\pm 1\%$ o $\pm 5\%$, $\pm 4\%$, $\pm 3\%$ o $\pm 2\%$.

5 **A3) Compuestos de ácido policarboxílico y compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo:**

Los compuestos de ácido policarboxílico empleados son en particular de ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos, dihidroxílicos o polihidroxílicos (tal como, por ejemplo, trihidroxílicos o tetrahidroxílicos) alifáticos así como análogos de los mismos, tales como anhídridos o ésteres de alquilo inferior (esterificado parcial o completamente) y sustituidos dado el caso por uno o varios (tal como, por ejemplo, 2 o 3), en particular un restos alquilo de cadena larga y/o un resto hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular un resto polialquileno. Son ejemplos ácidos policarboxílicos C₃-C₁₀ tales como los ácidos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico y sus análogos ramificados; así como el ácido tricarboxílico ácido cítrico; así como anhídridos o ésteres de alquilo inferior del mismo. Los compuestos de ácido policarboxílico se pueden preparar también a partir de los correspondientes ácidos monoinsaturados y la adición de al menos un resto alquilo de cadena larga y/o resto hidrocarbilo de alto peso molecular. Son ejemplos de ácidos monoinsaturados adecuados ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico.

El resto hidrocarbilo “de cadena larga” o “de alto peso molecular” hidrófobo, que procura la solubilidad suficiente del producto cuaternizado en el carburante, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, tal como por ejemplo de 113 a 10.000 o de 200 a 10.000 o de 350 a 5000, tal como por ejemplo de 350 a 3000, de 500 a 2500, de 700 a 2500 o de 800 a 1.500. Como restos hidrocarbilo típicos hidrófobos cabe mencionar restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, por ejemplo con un peso molecular promedio número M_n de 3500 a 5000, de 350 a 3000, de 500 a 2500, de 700 a 2500 y de 800 a 1.500.

Están descritos compuestos sustituidos con hidrocarbilo adecuados, por ejemplo, en los documentos DE 43 19 672 y WO2008/138836.

Los compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo adecuados comprenden también formas poliméricas, en particular diméricas de tales compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo. Las formas diméricas contienen, por ejemplo, dos grupos anhídrido de ácido que se pueden hacer reaccionar independientemente entre sí en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención con el compuesto de nitrógeno cuaternizable.

30 **A4) Agente de cuaternización:**

En principio como agente de cuaternización se consideran todos los ésteres de alquilo adecuados para ello de un ácido monocarboxílico o ácido policarboxílico cicloaromático o cicloalifático (en particular de un ácido mono- o dicarboxílico) o de un ácido policarboxílico alifático (en particular ácido dicarboxílico).

35 En una forma de realización particular se realiza la cuaternización del al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable, sin embargo, con al menos un agente de cuaternización seleccionado entre

a) Compuestos de fórmula general 1



en la que

40 R₁ se refiere a un resto alquilo inferior y
R₂ se refiere a un resto arilo o cicloalquilo mononuclear dado el caso sustituido, estando seleccionado el sustituyente entre OH, NH₂, NO₂, C(O)OR₃ y R₁OC(O)-, en la que R_{1a} posee los significados que se han indicado anteriormente para R₁ y R₃ se refiere a H o R₁;

o

45 b) Compuestos de fórmula general 2



en la que

R₁ y R_{1a} se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo inferior y
A se refiere a hidrocarbilenos (tal como alquileno o alquinileno)
50 son particularmente adecuados compuestos de fórmula 1 en la que
R₁ se refiere a un resto alquilo C₁, C₂ o C₃ y
R₂ se refiere a un resto fenilo sustituido, refiriéndose el sustituyente a HO- o a un resto éster de fórmula R_{1a}OC(O)- que se encuentra en posición para, meta o, en particular, orto con respecto al resto R₁OC(O)- en

el anillo aromático.

Como agentes de cuaternización particularmente adecuados cabe mencionar los ésteres de alquilo inferior del ácido salicílico tales como salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n- e i-propilo, y salicilato de n-, i- o *terc*-butilo.

A5) Compuestos de nitrógeno cuaternizados o cuaternizables

5 Los compuestos de nitrógeno cuaternizables, reactivos con el compuesto de ácido policarboxílico están seleccionados entre

a. Mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino cuaternizado (por ejemplo colina) o cuaternizable, primario, secundario o terciario,

10 b. Poliaminas aromáticas o no aromáticas, heterocíclicas, cíclicas, de cadena lineal o ramificadas con al menos un grupo amino (reactivo con anhídrido) primario o secundario y al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado o cuaternizable;

c. Piperazinas,

en particular los compuestos de nitrógeno cuaternizables están seleccionados de

15 d. Monoaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo.

20 e. Diaminas alifáticas de cadena lineal o ramificadas con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno terciario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno cuaternario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario;

Son ejemplos de “mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo” adecuadas aquellas que están dotadas de al menos un sustituyente hidroxialquilo, tal como, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

25 Como ejemplos de “monoaminas sustituidas con hidroxialquilo” se pueden mencionar: *N*-hidroxialquil-monoaminas, *N,N*-dihidroxialquil-monoaminas y *N,N,N*-trihidroxialquil-monoaminas, siendo los grupos hidroxialquilo iguales o distintos y estando definidas, además, tal como anteriormente. A este respecto, hidroxialquilo se refiere, en particular, a 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

30 Por ejemplo se pueden mencionar las siguientes “poliaminas sustituidas con hidroxialquilo” y en particular “diaminas sustituidas con hidroxialquilo”: (*N*-hidroxialquil)-alquilendiaminas, *N,N*-dihidroxialquil-alquilendiaminas, siendo los grupos hidroxialquilo iguales o distintos y estando definidos además tal como anteriormente. A este respecto, hidroxialquilo se refiere en particular a 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; a este respecto, alquileo se refiere en particular a etileno, propileno o butileno.

35 Son “diaminas” adecuadas alquilendiaminas así como los análogos sustituidos con *N*-alquilo de las mismas tales como alquilendiaminas *N*-monoalquiladas y las alquilendiaminas *N,N*- o *N,N'*-dialquiladas. Alquileo se refiere en particular a alquileo C_{1-7} o C_{1-4} de cadena lineal o ramificado, tal como se ha definido anteriormente. Alquilo se refiere en particular a alquilo C_{1-4} de acuerdo con la anterior definición. Son ejemplos en particular etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina e isómeros de los mismos, pentanodiamina e isómeros de la misma, hexanodiamina e isómeros de la misma, heptanodiamina e isómeros de la misma así como derivados alquilados C_1-C_4 tal como, por ejemplo, metilados una o varias veces, tal como, por ejemplo, una o dos veces, de los compuestos de diamina que se han mencionado anteriormente, tales como 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA), *N,N*-dietilaminopropilamina y *N,N*-dimetilaminoetilamina.

45 Son “poliaminas” de cadena lineal adecuadas, por ejemplo, dialquilentriamina, trialquilentetramina, tetraalquilenpentamina, pentaalquilenhexamina así como los análogos sustituidos con el *N*-alquilo de las mismas tales como alquilenpoliaminas *N*-monoalquiladas y *N,N*- o *N,N'*-dialquiladas. Alquileo se refiere en particular a alquileo C_{1-7} o C_{1-4} de cadena lineal o ramificado tal como se ha definido anteriormente. Alquilo se refiere en particular a alquilo C_{1-4} de acuerdo con la anterior definición.

50 Son ejemplos en particular dietilentriamina, triilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, pentabutilenhexamina; así como los derivados de *N,N*-dialquilo de las mismas, en particular los derivados de *N,N*-di-alquilo C_{1-4} de las mismas. Como ejemplos se pueden mencionar: *N,N*-dimetildimetilentriamina, *N,N*-dietildimetilentriamina, *N,N*-dipropildimetilentriamina, *N,N*-dimetildietilen-1,2-triamina, *N,N*-dietildietilen-1,2-triamina, *N,N*-dipropildietilen-1,2-triamina, *N,N*-dimetildipropilen-1,3-triamina (es decir DMAPAPA), *N,N*-dietildipropilen-1,3-tri-amina, *N,N*-dipropildipropilen-1, 3-triamina, *N,N*-dimetildibutilen-1,4-triamina, *N,N*-dietildibutilen-1,4-triamina, *N,N*-dipropildibutilen-1,4-triamina, *N,N*-dimetildipentilen-1, 5-triamina, *N,N*-dietildipentilen-1,5-triamina, *N,N*-dipropildipentilen-1,5-triamina, *N,N*-dimetildihexilen-1,6-triamina, *N,N*-dietildihexilen-1,6-triamina y *N,N*-dipropildihexilen-1,6-triamina.

Son "diaminas carbocíclicas aromáticas" con dos grupos amino primarios los derivados sustituidos con di-amino de benceno, bifenilo, naftaleno, tetrahidronaftaleno, fluoreno, indeno y fenantreno.

Son "poliaminas heterocíclicas aromáticas o no aromáticas" con dos grupos amino primarios los derivados sustituidos con dos grupos amino de los siguientes heterociclos:

- 5 - heterociclos saturados o monoinsaturados de 5 o 6 miembros, que contienen de uno o dos átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre como miembros del anillo, por ejemplo, tetrahydrofurano, pirrolidina, isoxazolidina, isotiazolidina, pirazolidina, oxazolidina, tiazolidina, imidazolidina, pirrolina, piperidina, piperidinilo, 1,3-dioxano, tetrahidropirano, hexahidropiridazina, hexahidropirimidina, piperazina;
- 10 - heterociclos aromáticos de 5 miembros que contienen, aparte de átomos de carbono uno, dos o tres átomos de nitrógeno o uno o dos átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno como miembros del anillo, por ejemplo, furano, tiano, pirrol, pirazol, oxazol, tiazol, imidazol y 1,3,4-triazol; isoxazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol
- 15 - heterociclos de 6 miembros que contienen, aparte de átomos de carbono, uno o dos o uno, dos o tres átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo, piridinilo, piridazina, pirimidina, piracinilo, 1,2,4-triazina, 1,3,5-triazin-2-ilo;

"Heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario" son por ejemplo, los N-heterociclos que se han mencionado anteriormente que están aminoalquilados en al menos un átomo de N del anillo y que llevan en particular un grupo amino-alquilo C₁₋₄.

- 20 Son "heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino terciario y un grupo hidroxialquilo" por ejemplo los N-heterociclos que se han mencionado anteriormente que están hidroxialquilados en al menos un átomo de N del anillo y que llevan en particular un grupo hidroxialquilo C₁₋₄.

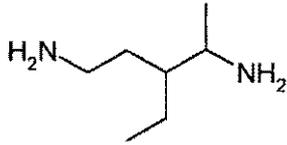
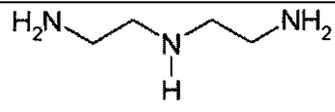
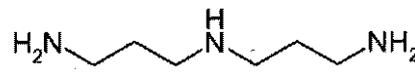
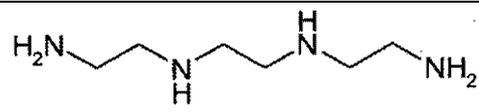
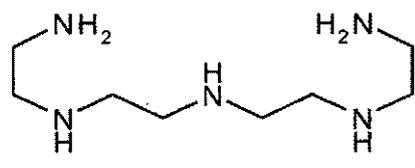
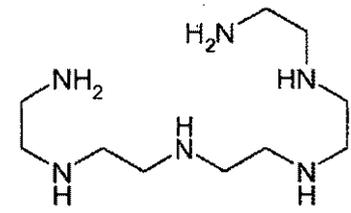
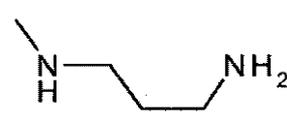
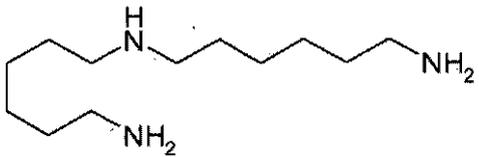
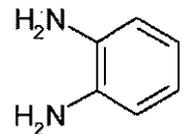
Cabe mencionar en particular los siguientes grupos de clases individuales de compuestos de nitrógeno cuaternizables:

Grupo 1:

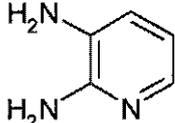
NOMBRE	FÓRMULA
<i>Diaminas con segundo átomo de N primario</i>	
Etilendiamina	
1,2-propilendiamina	
1,3-propilendiamina	
Butilendiaminas isoméricas, tales como, por ejemplo	
1,5-pentilendiamina	
Pentanodiaminas isoméricas tales como, por ejemplo	
Hexanodiaminas isoméricas tales como, por ejemplo	

25

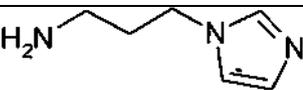
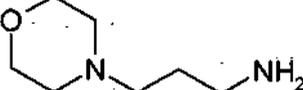
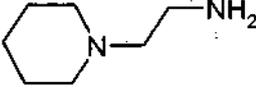
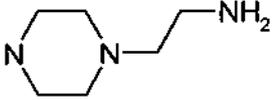
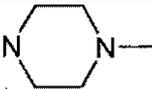
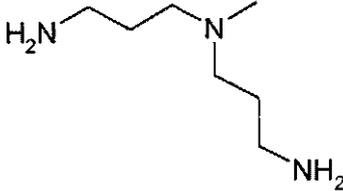
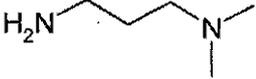
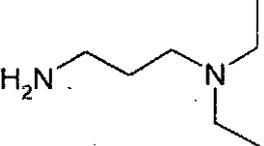
(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
<i>Diaminas con segundo átomo de N primario</i>	
Heptanodiaminas isoméricas tales como, por ejemplo	
<i>Di- y poliaminas con segundo átomo de N secundario</i>	
Dietilentriamina (DETA)	
Dipropiltriamina (DPTA), 3,3'-iminobis(<i>N,N</i> -dimetilpropilamina)	
Trietilentetramina (TETA)	
Tetraetilenpentamina (TEPA)	
Pentaetilenhexamina	
<i>N</i> -metil-3-amino-1-propilamina	
Bishexametilenti-tri-aminina	
Compuestos aromáticos	
Diaminobencenos tales como, por ejemplo	

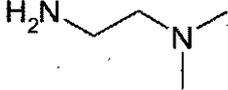
(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
Compuestos aromáticos	
Diaminopiridinas tales como, por ejemplo	

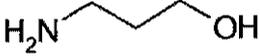
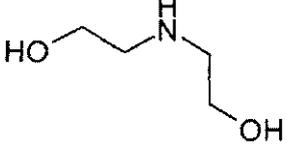
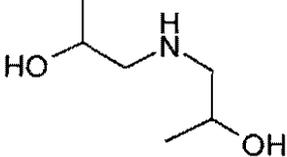
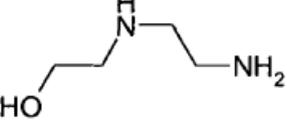
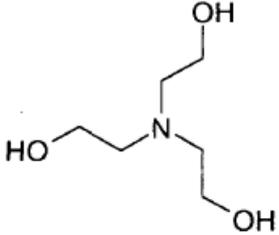
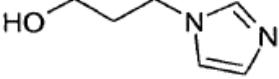
Grupo 2:

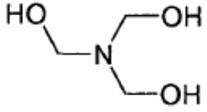
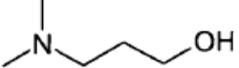
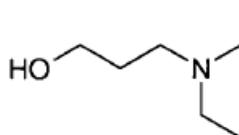
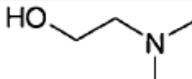
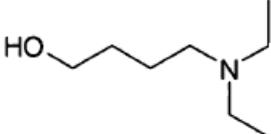
NOMBRE	FÓRMULA
Heterociclos	
1-(3-aminopropil)imidazol	
4-(3-aminopropil)-morfolina	
1-(2-aminoetil)piperidina	
2-(1-piperazinil)etilamina (AEP)	
N-metilpiperazina	
Aminas con segundo átomos de N terciario	
3,3-diamino-N-metildipropilamina	
3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA)	
N,N-dietilaminopropilamina	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
<i>Aminas con segundo átomos de N terciario</i>	
<i>N,N</i> -dimetilaminoetilamina	

Grupo 3:

NOMBRE	FÓRMULA
<i>Alcoholes con amina primaria y secundaria</i>	
Etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
Dietanolamina	
Diisopropanolamina	
N-(2-hidroxi)etilendiamina	
<i>Alcoholes con amina terciaria</i>	
trietanolamina, (2,2',2''-nitrilotrietanol)	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	

NOMBRE	FÓRMULA
Alcoholes con amina terciaria	
tris(hidroximetil)amina	
3-dimetilamino-1-propanol	
3-dietilamino-1-propanol	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

A6) Preparación de los aditivos de acuerdo con la invención:

a) Reacción con grupo oxígeno o nitrógeno:

5 La reacción del compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo con el compuesto de nitrógeno cuaternizable de acuerdo con la presente invención se puede realizar en condiciones controladas térmicamente, de tal manera que en esencia no se produce ninguna reacción de condensación. En particular, entonces no se puede observar formación alguna de agua de reacción. En particular, una reacción de este tipo se produce a una temperatura en el intervalo de 10 a 80, en particular de 20 a 60 o de 30 a 50 °C. La duración de la reacción se puede encontrar, a este respecto, en el intervalo de pocos minutos o algunas horas tal como, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas. La reacción se puede realizar a este respecto a una presión de aproximadamente 0,1 a 2 atm de presión, en particular, no obstante, a aproximadamente presión normal. Por ejemplo es apropiada una atmósfera de gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno.

15 En particular se puede realizar la reacción también a mayores temperaturas que favorecen una condensación, por ejemplo en el intervalo de 90 a 100 °C o de 100 a 170 °C. A este respecto, la duración de la reacción se puede encontrar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas tal como por ejemplo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas. A este respecto, la reacción se puede realizar a una presión de aproximadamente 0,1 a 2 atm de presión, pero en particular aproximadamente a presión normal.

20 Los reactantes se disponen en particular en cantidades aproximadamente equimolares, dado el caso deseable un reducido exceso molar por ejemplo de 0,05 a 0,5 veces, tal como por ejemplo de 0,1 a 0,3 veces, del compuesto de ácido policarboxílico. En caso necesario se pueden disponer los reactantes en un disolvente alifático o aromático orgánico inerte adecuado o en una mezcla de los mismos. Son ejemplos típicos por ejemplo disolvente de la serie Solvesso, tolueno o xileno. El disolvente puede servir por ejemplo también para retirar azeotrópicamente el agua de condensación de la mezcla de reacción. Pero en particular, las reacciones se llevan a cabo sin disolvente.

25 En teoría, el producto de reacción formado de este modo se puede continuar purificando o se puede retirar el disolvente. Pero habitualmente esto no es necesario de forma obligada, de tal manera que se puede pasar el producto de reacción sin purificación adicional a la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

b) Cuaternización

La cuaternización de acuerdo con la etapa de reacción (b) se lleva a cabo ahora de forma en sí conocida

Para la realización de la cuaternización se mezcla el producto de reacción o la mezcla de reacción del paso a) con al menos un compuesto de la anterior fórmula 1 o 2, en particular en las cantidades estequiométricas requeridas para conseguir la cuaternización deseada. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable se añade el exceso el agente de cuaternización tal como por ejemplo por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable, de 1,1 a 2,0, de 1,25 a 2 o de 1,25 a 1,75 equivalentes de agente de cuaternización.

Es en este caso se trabaja típicamente a temperaturas en el intervalo de 50 a 180 °C tal como, por ejemplo, de 90 a 160 °C o de 100 a 140 °C. A este respecto, la duración de la reacción se puede encontrar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 24 horas. La reacción se puede realizar a este respecto a aproximadamente 0,1 a 20 bar, tal como, por ejemplo, de 1 a 10 o de 1,5 a 3 bar de presión, pero en particular también a aproximadamente presión normal. En caso necesario se pueden disponer los reactantes en un disolvente alifático o aromático orgánico adecuado o en una mezcla de los mismos para la cuaternización o está presente todavía una parte suficiente de disolvente de la etapa de reacción a). Son ejemplos típicos, por ejemplo, disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. En cambio, la cuaternización se puede llevar a cabo también en ausencia de un disolvente.

Para la realización de la cuaternización puede ser apropiada la adición de cantidades catalíticamente eficaces de un ácido. A este respecto se prefieren ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos C₁-C₁₈ tales como en particular ácido láurico, ácido isononanoico o ácido neodecanoico. La cuaternización se puede llevar a cabo también en presencia de un ácido de Lewis. La cuaternización se puede llevar a cabo, no obstante, también en ausencia de cualquier tipo de ácido.

c) Tratamiento de la mezcla de reacción

El producto final de la reacción formada de este modo en teoría se puede continuar purificando o se puede retirar el disolvente. Para mejorar la procesabilidad de los productos se puede añadir, no obstante, también después de la reacción disolvente, tal como, por ejemplo, disolventes de la serie Solvesso, 2-etilhexanol o disolventes esencialmente alifáticos. En cambio, habitualmente esto no es necesario de forma obligada, de tal manera que se puede emplear el producto de reacción sin purificación adicional como aditivo, dado el caso después de la mezcla con otros componentes de aditivo (véase más adelante).

B) Otros componentes de aditivo

El carburante con el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es un carburante de gasolina o en particular un carburante de destilado central, sobre todo un carburante diésel.

El carburante puede contener otros aditivos habituales para mejorar la eficacia y/o para reprimir el desgaste.

En el caso de carburantes diésel, estos son en primera línea aditivos detergentes habituales, aceites portadores, mejoradores del flujo en frío, mejoradores de la capacidad de lubricación (Lubricity Improver), inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, Dehazer, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

En el caso de carburantes de gasolina, estos son, sobre todo, mejoradores de la capacidad de lubricación (Friction Modifier), inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, Dehazer, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

En la siguiente sección se indican ejemplos típicos de co-aditivos adecuados:

B1) Aditivos de detergentes

Preferentemente, en el caso de los aditivos detergentes habituales se trata de sustancias anfífilas que poseen al menos un resto hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20000 y al menos una agrupación polar que está selecciona entre:

(Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;

(Db) grupos nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo;

(Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;

(Dd) grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;

(De) grupos ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;

(Df) agrupaciones de polioxialquileo C₂ a C₄ que están terminadas mediante grupos hidroxilo, grupos mono- o

poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno y propiedades básicas o por grupos carbamato;

(Dg) grupos éster de ácido carboxílico;

(Dh) agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupo hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

5 (Di) agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El resto hidrocarburo hidrófobo en los anteriores aditivos detergentes, que sirven para la solubilidad suficiente en el carburante, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, de forma particularmente preferente de 300 a 5000, más preferentemente de 300 a 3000, incluso más preferentemente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, sobre todo de 800 a 1500. Como resto hidrocarburo hidrófobo típico se considera en particular junto con los polares en particular restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un peso molecular promedio número M_n de preferentemente en cada caso 300 a 5000, de forma particularmente preferente de 300 a 3000, más preferentemente de 500 a 2500, aún más preferentemente de 700 a 2.500 y en particular de 800 a 1500.

15 Como ejemplos de los anteriores grupos de aditivos detergentes se mencionan los siguientes:

los aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente polialqueno mono- o polialqueno poliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivo (es decir con dobles enlaces sobre todo terminales) o convencional (es decir con dobles enlaces sobre todo en posición central) con $M_n = 300$ a 5000, de forma particularmente preferente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que se pueden preparar a partir del poliisobuteno que puede contener hasta el 20 % en peso de unidades de n-buteno mediante hidroformilación y aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas tales como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina se conocen, en particular, por el documento EP-A 244 616. Si, en el caso de la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces sobre todo en posición central (la mayoría de las veces en la posición β y γ), es razonable la vía de preparación mediante cloración y posterior aminación o mediante oxidación del doble enlace con aire o con ozono hasta dar el compuesto carbonilo o carboxilo y posterior aminación en condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación se pueden emplear en este caso aminas tales como por ejemplo amoníaco, monoaminas o las poliaminas que se han mencionado anteriormente. En el documento WO-A 94/24231 se describen en particular aditivos correspondientes a base de polipropeno.

Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) particulares son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos con un grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno tal como están descritos en particular en el documento WO-A 97/03946.

35 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) particulares son los compuestos obtenibles a partir de poliisobutenopóxidos mediante reacción con aminas y posterior deshidratación y reducción de los alcoholes amínicos tal como están descritos en particular en el documento DE-A 196 20 262.

Los aditivos que contienen grupos nitro (Db) dado el caso en combinación con grupos hidroxilo son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos con grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 o de 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno tal como están descritos en particular en el documento WO-A 96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Por norma general, estos productos de reacción representan mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo, α , β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

45 Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Dc) son en particular productos de reacción de poliisobutenopóxidos obtenibles a partir de poliisobuteno que presenta preferentemente sobre todo dobles enlaces terminales con $M_n = 300$ a 5000 con amoníaco, mono- o poliaminas tal como están descritos en particular en el documento EP-A 476 485.

Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} con anhídrido de ácido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se han hecho reaccionar completa o parcialmente hasta dar las sales de metal alcalino o alcalinotérreo y un resto remanente de los grupos carboxilo con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular por el documento EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear, tal como se describe en el documento WO-A 87/01126, ventajosamente en combinación con detergentes de carburantes habituales tales como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

55 Los aditivos que contienen grupos ácidos sulfónicos o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un éster de alquilo de ácido sulfosuccínico como está descrito en particular en el documento EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el

desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear ventajosamente en combinación con detergentes de carburante habituales tales como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

Los aditivos que contienen agrupaciones de polioxialquilenos C₂-C₄ (Df) o preferentemente poliéteres o polieteraminas que se pueden obtener mediante reacción de alcoholes C₂ a C₆₀, alcanodiolos C₆ a C₃₀, mono- o dialquilaminas C₂ a C₃₀, alquil-C₁ a C₃₀-ciclohexanoles o alquil-C₁ a C₃₀-fenoles con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante posterior aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416. En el caso de los poliéteres, tales productos cumplen también propiedades de aceite portador. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

Los aditivos que contienen grupos éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcoholes de cadena larga o polioles, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Tales productos cumplen también propiedades de aceite portador.

Agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con aditivos que contienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido (Dh) son, preferentemente, los correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico sustituido con alquilo o alqueno y en particular los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenil succínico que se pueden obtener mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = preferentemente 300 a 5000, de forma particularmente preferente de 300 a 3000, más preferentemente de 500 a 2500, aún más preferentemente de 700 a 2500 y en particular de 800 a 1500 con anhídrido de ácido maleico por vía térmica en una reacción en o a través del poliisobuteno clorado. En las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido se trata, por ejemplo, de grupos ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di- o poliaminas que, a partir de la función amida presentan todavía grupos amina libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas que aparte de la función imina presentan todavía grupos de amina libre o diaminas que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. En caso de presencia de agrupaciones imido D (h), el aditivo detergente adicional en el sentido de la presente invención se emplea sin embargo solo hasta como máximo el 100 % de la cantidad del peso de compuestos con estructura de betaína. Tales aditivos de carburante en general son conocidos y están descritos, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferentemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con ácido alqueno o derivados de los mismos con aminas y de forma particularmente preferente de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o de derivados de los miembros con aminas. En este caso son de particular interés productos de reacción de poliaminas alifáticas (polialquilenaminas) tales como en particular etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina que presentan una estructura de imida.

Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) preparadas mediante 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 tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden proceder de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = 300 a 5000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" están descritas en particular en el documento EP-A 831 141.

A carburantes se pueden añadir uno o varios de los aditivos detergentes que se han mencionado en tal cantidad que el índice de dosificación de esos aditivos de detergentes asciende preferentemente a de 25 a 2500 ppm en peso, en particular de 75 a 1500 ppm en peso, sobre todo de 150 a 1000 ppm en peso.

B2) Aceites portadores

Los aceites portadores también usados pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Son aceites portadores minerales adecuados las fracciones que se producen durante el procesamiento de petróleo tales como Brightstock o aceites básicos con viscosidades tales como por ejemplo de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxi alcoholes. Es útil también una fracción conocida como "hidrocrack oil" que se producirán durante el refinado de aceite mineral (corte de destilado al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, obtenible a partir de aceite mineral natural hidrogenado catalíticamente de alta presión e isomerizado así como desparafinado). Son así mismo adecuadas mezclas de los aceites portadores minerales que se han mencionado anteriormente.

Son ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternalefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, poliéter aminas alifáticas, poliéteres iniciadas con alquilfenol, poliéter

aminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico de alcoholes de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas adecuadas polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

5 Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuadas preferentemente compuestos que contienen agrupaciones polioxilalquileo C_2 a C_4 que se pueda obtener mediante reacción de alcoholes C_2 - a C_{60} , alcanodiolos C_6 - a C_{30} , mono- o di-alquilaminas C_2 a C_{30} , alquil- C_1 a C_{30} -ciclohexanoles o alquil- C_1 a C_{30} -fenoles con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas mediante posterior aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416. Por
10 ejemplo, como poliéter aminas se pueden usar poli-alquileo- C_2 a C_6 -oxidaminas o derivados funcionales de las mismas. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononil fenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

15 Son ejemplos de ésteres de ácido carboxílico de alcoholes de cadena larga en particular los ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcoholes de cadena larga o polioles tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster mono-, di- o tricarbónicos sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol y del iso-tridecanol, por ejemplo, ftalato de di- (n- o isotridecilo).

20 Están descritos otros sistemas de aceite portador adecuados por ejemplo en los documentos DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 452 328 y EP-A 548 617.

25 Son ejemplos de aceites portadores sintéticos particularmente adecuados poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, con preferencia de 5 a 30, de forma particularmente preferente de 10 a 30 y en particular de 15 a 30 unidades de óxido de alquileo C_3 a C_6 , por ejemplo, unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de isobutileno o mezclas de las mismas por molécula de alcohol. Son ejemplos no limitantes de alcoholes de inicio adecuados alcoholes de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, refiriéndose al resto alquilo de cadena larga en particular a un resto C_6 a C_{18} de cadena lineal o ramificado. Como ejemplos particulares cabe mencionar tridecanol y nonilfenol. Son poliéteres iniciados con alcohol particularmente preferentes los
30 productos de reacción (productos de poliesterificación) de alcoholes C_6 a C_{18} alifáticos monohidroxílicos con óxidos de alquileo C_3 a C_6 . Son ejemplos de alcoholes C_6 - C_{18} alifáticos monohidroxílicos hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, alcohol nonílico, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros constitucionales y posicionales. Los alcoholes se pueden emplear tanto en forma de los isómeros puros como en forma de mezclas técnicas. Un alcohol particularmente preferente es tridecanol. Son ejemplos de óxidos de alquileo C_3 a C_6 óxido de propileno, tales como óxido de 1,2-
35 propileno, óxido de butileno, tal como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. En este caso son particularmente preferentes óxidos de alquileo C_3 a C_4 , es decir, óxido de propileno tales como óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno tal como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. Especialmente se usa óxido de butileno.

40 Otros aceites portadores sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados tal como están descritos en el documento DE-A 10 102 913.

Son aceites portadores particulares aceites portadores sintéticos, prefiriéndose en particular los poliéteres iniciados con alcohol que se han descrito previamente.

45 El aceite portador o la mezcla de distintos aceites portadores se añade al carburante en una cantidad de preferentemente 1 a 1000 ppm en peso, de forma particularmente preferente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejorador del flujo en frío

50 En principio son mejoradores de flujo en frío adecuados todos los compuestos orgánicos que están en disposición de mejorar en frío el comportamiento de flujo de carburantes de destilado central o carburantes diésel. De forma apropiada deben presentar una suficiente solubilidad en aceite. Para esto se consideran en particular los mejoradores de flujo en frío empleados habitualmente en destilados centrales de origen fósil, es decir, en carburantes diésel minerales habituales ("middle distillate flow improvers", "MDFI"). Sin embargo se pueden usar también compuestos orgánicos que durante el empleo en carburantes diésel habituales presentan en parte sobre todo las propiedades de un aditivo antisedimentación de cera ("WASA"). También pueden actuar en parte o sobre todo como nucleadores. Se pueden emplear no obstante también mezclas de compuestos orgánicos activos como
55 IMFD y/o activos como WASA y/o activos como nucleadores.

Típicamente, el mejorador del flujo en frío se selecciona de:

- (K1) copolímeros de una olefina C_2 a C_{40} con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;
 (K2) polímeros peine;
 (K3) polioxialquilenos;
 (K4) compuestos de nitrógeno polares;
 5 (K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados; y
 (K6) ésteres de ácido poli(met)acrílico.

Se pueden emplear tanto mezclas de distintos representantes de una de las respectivas clases (K1) a (K6) como mezclas de representantes de distintas clases (K1) a (K6).

10 Son monómeros de olefina C_2 a C_{40} adecuados para los copolímeros de la clase (K1), por ejemplo, aquellos con 2 a 20, en particular 2 a 10 átomos de carbono así como con 1 a 3, preferentemente con 1 o 2, en particular con un doble enlace carbono-carbono. En el caso mencionado en último lugar, el doble enlace carbono-carbono puede estar dispuesto tanto de forma terminal (α -olefinas) como internamente. Sin embargo, se prefieren α -olefinas, de forma particularmente preferente α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y sobre todo etileno.

15 En el caso de los copolímeros de la clase (K1), el al menos otro monómero etilénicamente insaturado está seleccionado preferentemente de ésteres de alqueno de ácido carboxílico, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

20 Si se introducen también por polimerización otras olefinas, estos son preferentemente monómeros de base de olefina C_2 a C_{40} de mayor peso molecular a la mencionada anteriormente. Si se emplea por ejemplo como monómero de base olefina, etileno o propeno, como otras olefinas son adecuados en particular α -olefinas C_{10} a C_{40} . Otras olefinas en la mayoría de los casos solo se introducen también mediante polimerización cuando se emplean también monómeros con funciones éster de ácido carboxílico.

25 Son ésteres de ácido (met)acrílico adecuados por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes C_1 a C_{20} , en particular alcoholes C_1 a C_{10} , sobre todo con metanol, etanol, propanol, isopropanol, *n*-butanol, *sec*-butanol, isobutanol, *terc*-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol así como en isómeros estructurales de los mismos.

30 Son ésteres de alqueno de ácido carboxílico adecuados por ejemplo ésteres de alqueno de C_2 a C_{14} , por ejemplo, los ésteres de vinilo y propenilo, de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo resto hidrocarburo puede ser lineal o estar ramificado. Entre estos se prefieren los ésteres de vinilo. Entre los ácidos carboxílicos con resto hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α con respecto al grupo carboxilo, siendo el átomo carbono α de forma particularmente preferente terciario, es decir, siendo el ácido carboxílico un denominado ácido neocarboxílico. Preferentemente, el resto hidrocarburo del ácido carboxílico sin embargo es lineal.

35 Son ejemplos de ésteres de alqueno de ácido carboxílico acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, éster de vinilo de ácido neopentanoico, éster de vinilo de ácido hexanoico, éster de vinilo de ácido neononanoico, éster de vinilo de ácido neodecanoico y los correspondientes ésteres de propenilo, prefiriéndose los ésteres de vinilo. Un éster de alqueno de ácido carboxílico particularmente preferente es acetato de vinilo; son copolímeros típicos resultantes a partir de esto del grupo (K1) los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA") empleados con la mayor frecuencia. En el documento WO 99/29748 están descritos copolímeros de
 40 etileno-acetato de vinilo que se pueden emplear de forma particularmente ventajosa y su preparación.

45 Como copolímeros de la clase (K1) son adecuados también aquellos que contienen introducidos mediante polimerización dos o varios ésteres de alqueno de ácido carboxílico distintos entre sí, diferenciándose los mismos en la función alqueno y/o en el grupo ácido carboxílico. Así mismo son adecuados copolímeros que contienen, parte del/los ésteres de alqueno de ácido carboxílico al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico introducidos mediante polimerización.

50 También los terpolímeros de una α -olefina C_2 a C_{40} , un éster de alqueno C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado con 3 a 15 átomos de carbono y un éster de alqueno de C_2 a C_{14} de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono son adecuados como copolímeros de la clase (K1). Tales terpolímeros están descritos en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero de este tipo típico está construido a partir de etileno, éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico y acetato de vinilo.

55 El al menos uno o los otros monómeros etilénicamente insaturados están introducidos mediante polimerización en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad de preferentemente del 1 al 50 % en peso, en particular del 10 al 45 % en peso y sobre todo del 20 al 40 % en peso en relación con el copolímero total. La parte principal en cuanto al peso de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (K1) procede por tanto por norma general de las olefinas de base C_2 a C_{40} .

Los copolímeros de la clase (K1) presentan preferentemente un peso molecular promedio número M_n de 1000 a 20.000, de forma particularmente preferente de 1000 a 10.000 y en particular de 1000 a 8000.

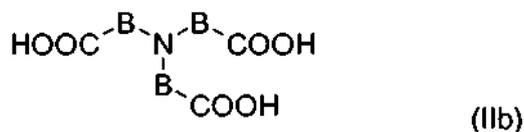
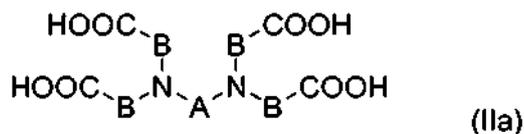
Los polímeros de peine típicos del componente (K2) se pueden obtener por ejemplo mediante la copolimerización de anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo con una α -olefina o un éster insaturado tal como acetato de vinilo y posterior esterificación de la función anhídrido o ácido con un alcohol con al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros peine adecuados son copolímeros de α -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo, copolímeros esterificados de estireno y anhídrido de ácido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros peine adecuados pueden ser también polifumaratos o polimaleinatos. Además los homo- y copolímeros de éteres de vinilo son polímeros peine adecuados. Son polímeros peine adecuados como componente de la clase (K2) por ejemplo también aquellos que están descritos en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas mezclas de polímeros peine.

Los polioxialquilenos adecuados como componente de la clase (K3) son por ejemplo ésteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno, polioxialquilenesteréteres mixtos y mezclas de los mismos. Preferentemente, estos compuestos de polioxialquileno contienen al menos uno, preferentemente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileno con un peso molecular promedio en número de hasta 5000. Tales compuestos de polioxialquileno están descritos por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4.491.455. Los compuestos de polioxialquileno particulares se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Además son adecuados mono- y diésteres de polioxialquileno de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono tales como ácido esteárico o ácido behénico.

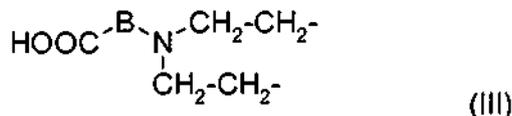
Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componente en la clase (K4) pueden ser de naturaleza tanto iónica como no iónica y poseen preferentemente al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de fórmula general $>NR^7$, refiriéndose R^7 a un residuo hidrocarburo C_8 a C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno también pueden estar presentes de forma cuaternizada, es decir, en forma catiónica. Son ejemplos de tales compuestos de nitrógeno las sales de amonio y/o amidas que se pueden obtener mediante la reacción de al menos una amina sustituida con al menos un resto hidrocarburo con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado de los mismos. Preferentemente las aminas contienen al menos un resto alquilo C_8 a C_{40} lineal. Las aminas primarias adecuadas para la preparación de los compuestos de nitrógeno polares mencionados son por ejemplo octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores, las aminas secundarias adecuadas para esto son por ejemplo dioctadecilamina y metilbehenilamina. Para eso son adecuadas también mezclas de aminas, en particular mezclas de aminas accesibles a gran escala tales como aminas de grasas o talaminas hidrogenadas, tal como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª Edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Los ácidos adecuados para la reacción con por ejemplo ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentan-1,2-dicarboxílico, ácido naftalendicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con restos hidrocarburo de cadena larga.

En particular, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite de ácidos poli(ácidos carboxílicos C_2 a C_{20}) que presenta al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. Los poli(ácidos carboxílicos C_2 a C_{20}) que presentan al menos un grupo amino terciario que forman la base de este producto de reacción contienen preferentemente al menos tres grupos carboxilo, en particular de 3 a 12, sobre todo de 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos presentan preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están enlazadas de forma adecuada con los ácidos policarboxílicos, en la mayoría de los casos a través de uno o varios átomos de carbono y/o nitrógeno. Preferentemente están unidos a átomos de nitrógeno terciarios que están unidos en el caso de varios átomos de nitrógeno a través de cadenas de hidrocarburo.

Preferentemente, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite a base de poli(ácidos carboxílicos C_2 a C_{20}) que presentan al menos un grupo amino terciario de fórmula general IIa o IIb



en las que la variable A representa un grupo alquileo C_2 a C_6 de cadena lineal o ramificado o la agrupación de fórmula III



- 5 y la variable B indica un grupo alquileo C_1 a C_{19} . Los compuestos de la fórmula general IIa y IIb presentan en particular las propiedades de un WASA.

Además, el producto de reacción soluble en aceite preferente del componente (K4), en particular el de la fórmula IIa o IIb general es una amida, una sal de amida amonio o una sal de amonio en la que ninguno, uno o varios grupos de ácido carboxílico se han convertido en grupos amida.

- 10 Son grupos alquileo C_2 a C_6 de cadena lineal o ramificados de las variables A por ejemplo 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4 butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y en particular 1,2-etileno. Preferentemente, la variable A comprende de 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

- 15 Los grupos alquileo de C_1 a C_{19} de las variables B son por ejemplo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, hexadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno y en particular metileno. Preferentemente, la variable B comprende de 1 a 10, en particular de 1 a 4 átomos de carbono.

- 20 Las aminas primarias y secundarias como compañeros de reacción para los ácidos policarboxílicos para la formación del componente (K4) habitualmente son monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden estar seleccionadas de una pluralidad de aminas que llevan restos hidrocarburo dado el caso unidos entre sí.

- 25 La mayoría de las veces, estas aminas en las que se basan los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) son aminas secundarias y presentan la fórmula general $\text{HN}(\text{R}^{\beta})_2$, en la que las dos variables R^{β} se refieren independientemente entre sí en cada caso a restos alquilo C_{10} a C_{30} de cadena lineal o ramificados, en particular alquilos C_{14} a C_{24} . Estos restos alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena lineal o están ramificados solo en un grado reducido. Por norma general, las aminas secundarias mencionadas se derivan en relación con sus restos alquilo de cadena más larga de ácido graso de origen natural o de sus derivados. Preferentemente, los dos restos R^{β} son iguales.

- 30 Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas mediante estructuras amida o en forma de las sales de amonio a los poli(ácidos carboxílicos), también puede estar presente solo una parte como estructuras de amida u otra parte como sales de amonio. Preferentemente están presentes solo pocos o ningún grupo ácido libre. Preferentemente, los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) están presentes por completo en forma de las estructuras de amida.

- 35 Son ejemplos típicos de tales componentes (K4) los productos de reacción del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminotetraacético o del ácido propilen-1,2-diaminotetraacético con en cada caso 0,5 a 1,5 moles por grupo carboxilo, en particular de 0,8 a 1,2 moles por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitilamina, diamina de grasa de coco, diestearilamina, dibehenilamina o en particular diamina de grasa de sebo. Un componente particularmente preferente (K4) es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiamintetraacético y 4 moles de diamina de grasa de sebo hidrogenada.

- 40 Como otros ejemplos típicos del componente (K4) se mencionan las sales de N,N-dialquilamonio de benzoatos de 2-N',N'-dialquilamido, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 2 moles de diamina de grasa de sebo, pudiendo estar la última hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alqueniálespirobis lactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo, diamina de grasa de sebo y/o amina de grasa de sebo, pudiendo estar las dos últimas hidrogenadas o no hidrogenadas.

- 45 Otros tipos estructurales típicos para el componente de la clase (K4) son compuestos cíclicos con grupos amino terciarios o condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga con polímeros que contienen ácido carboxílico, tal como están descritos en el documento WO 93/18115.

- 50 Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados adecuados como mejoradores del flujo en frío del componente de la clase (K5) son por ejemplo las amidas de ácido carboxílico solubles en aceite y ésteres de ácido carboxílico de ácido orto-sulfobenzoico en los que la función ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes de amonio sustituidos con alquilo, tal como se describe en el documento EP-A 261 957.

- Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como mejoradores del flujo del componente de la clase (K6) son tanto homopolímeros como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico distintos entre sí que se diferencian en relación con el alcohol introducido mediante condensación. Dado el caso, el copolímero contiene todavía otro monómero olefinicamente insaturado distinto del mismo introducido mediante polimerización. El peso molecular promedio en peso del polímero asciende a, preferentemente, de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferente es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes C₁₄ y C₁₅ saturados, estando neutralizados los grupos de ácido con talamina hidrogenada. Están descritos ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados por ejemplo en el documento WO 00/44857.
- 5
- 10 Al carburante de destilado central o carburante diésel se añade el mejorador del flujo en frío o la mezcla de distintos mejoradores de flujo en frío en una cantidad total de preferentemente 10 a 5000 ppm en peso, de forma particularmente preferente de 20 a 2000 ppm en peso, más preferentemente de 50 a 1000 ppm en peso y en particular de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo, de 200 a 500 ppm en peso.
- B4) Mejorador de la capacidad de lubricación
- 15 Los mejoradores de la capacidad de lubricación adecuados (Lubricity Improver o Friction Modifier) se basan habitualmente en ácidos grasos o en ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos ácido graso de taloil tal como se describe en el documento WO 98/004656 y monooleato de glicerol. También los productos de reacción descritos en el documento US 6.743.266 B2 de aceites naturales y sintéticos, por ejemplo, triglicéridos y alcanolaminas son adecuados como tales mejoradores de la capacidad de lubricación.
- 20 B5) Inhibidores de la corrosión
- Son inhibidores de la corrosión adecuados por ejemplo ésteres de ácido succínico, sobre todo con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo, ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, etanolaminas sustituidas y productos que se comercializan con el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Ethyl Corporation).
- 25 B6) Desemulsionantes
- Son desemulsionantes adecuados por ejemplo las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de sulfonatos de fenol y naftaleno sustituidos con alquilo y las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos grasos, además compuestos neutros tales como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, etoxilato de *terc*-butilfenol o etoxilato de *terc*-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), por ejemplo, también en forma de copolímeros de bloques de OE/OP, polietileniminas o incluso polisiloxanos.
- 30
- B7) Dehazer
- Son Dehazer adecuados, por ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados tales como por ejemplo los productos disponibles con el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).
- 35 B8) Antiespumantes
- Son antiespumantes adecuados, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter, tales como por ejemplo los productos disponibles con el nombre comercial TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhône Poulenc).
- B9) Mejoradores del índice de cetano
- 40 Son mejoradores del índice de cetano adecuados por ejemplo nitratos alifáticos tales como nitrato de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo así como peróxidos tales como peróxido de di-*terc*-butilo.
- B10) Antioxidantes
- Son antioxidantes adecuados por ejemplo fenoles sustituidos tales como 2,6-di-*terc*-butilfenol y 6-di-*terc*-butil-3-metilfenol así como fenilendiaminas tales como *N,N'*-di-*sec*-butil-*p*-fenilendiamina.
- 45 B11) Desactivadores de metal
- Son desactivadores de metal adecuados por ejemplo derivados de ácido salicílico tales como *N,N'*-disaliciliden-1,2-propanodiamina.
- B12) Disolventes
- 50 Son por ejemplo disolventes orgánicos no polares adecuados tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos por ejemplo tolueno, silenos, "white spirit" y productos que se comercializan con el nombre comercial SHELLSOL (Royal

Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil) así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo, alcoholes tales como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol. Tales disolventes llegan la mayoría de las veces junto con los aditivos y co-aditivos que se han mencionado anteriormente, que deben disolver o diluir para un mejor manejo, al carburante diésel.

5 C) Carburantes

El aditivo de acuerdo con la invención es adecuado de forma excelente como sustancia de adición de carburante y se pueden emplear en principio en cualquier tipo de carburante. Causa toda una serie de efectos ventajosos durante el funcionamiento de motores de combustión con carburantes. Preferentemente se emplea el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención en carburantes de destilado central, en particular carburantes diésel.

- 10 Por lo tanto, también son objeto de la presente invención carburantes, en particular carburantes de destilado central con un contenido eficaz como sustancia de adición para la obtención de efectos ventajosos durante el funcionamiento de motores de combustión, por ejemplo, de motores diésel, en particular de motores diésel de inyección directa, sobre todo de motores diésel con sistemas de inyección Common Rail del aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención. Este contenido eficaz (índice de dosificación) por norma general se encuentra en de 10 a 15 5000 ppm en peso, preferentemente de 20 a 1500 ppm en peso, en particular de 25 a 1000 ppm en peso, sobre todo de 30 a 750 ppm en peso, en cada caso en relación con la cantidad total de carburante.

En carburantes de destilado central tales como carburantes diésel o aceites combustibles se trata, preferentemente, de refinados de petróleo que tienen habitualmente un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son la mayoría de las veces destilados con un punto de 95 % de hasta 360 °C o incluso por encima. Pero estos pueden ser también 20 los denominados "Ultra Low Sulfur Diesel" o "City Diesel", caracterizados por un punto de 95 % de por ejemplo como máximo 345 °C y un contenido en azufre de como máximo el 0,005 % o por un punto de 95 % de por ejemplo 285 °C y un contenido en azufre de como máximo el 0,001 % en peso. Aparte de los carburantes de destilado central o carburantes diésel minerales que se pueden obtener mediante refinado son adecuados también los que se pueden 25 obtener mediante gasificación de carbono o licuefacción de gas [carburantes "gas to liquid" (GTL)] o mediante licuefacción de biomasa [carburantes "biomass to liquid" (BTL)]. Son adecuadas también mezclas de los carburantes de destilado central o carburantes diésel que se han mencionado anteriormente con carburantes regenerativos, tales como biodiésel o bioetanol.

Las calidades de los aceites combustibles y carburantes diésel están establecidas con mayor detalle por ejemplo en 30 DIN 51603 y EN 590 (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Tomo A12, pág. 617 y siguientes).

Con aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención, aparte de su uso en los carburantes de destilado central que se han mencionado anteriormente de origen fósil, vegetal o animal que representan en esencia mezclas de hidrocarburos puede emplearse también en mezclas de tales destilados centrales con biaceites combustibles (biodiésel). Tales mezclas están comprendidas en el sentido de la presente invención también en la expresión 35 "carburante destilado central". Están disponibles en el mercado y contienen la mayoría de las veces los bioaceites carburantes en cantidades inferiores, típicamente en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, en relación con la cantidad total de destilado central de origen fósil, vegetal o animal y aceite de combustible.

Los bioaceites de combustible se basan por norma general en ésteres de ácidos grasos, preferentemente en 40 esencia en ésteres de alquilo de ácidos grasos que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres de alquilo se entiende habitualmente ésteres de alquilo inferior, en particular ésteres de alquilo C₁ a C₄ que se pueden obtener mediante transesterificación de los glicéridos que aparecen en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, mediante alcoholes inferiores, por ejemplo, etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Son ésteres de alquilo inferior típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales que se emplean como bioaceite combustible o componentes para esto, por ejemplo, éster de metilo de girasol, éster de metilo de 45 aceite de palma ("PME"), éster de metilo de aceite de soja ("PYME") y en particular éster de metilo de aceite de colza ("RME").

De forma particularmente preferente, en el caso de los carburantes del destilado central o carburantes diésel se trata de aquellos con un reducido contenido en azufre, es decir, con un contenido en azufre de menos del 0,05 % en peso, preferentemente de menos del 0,02 % en peso, en particular de menos del 0,005 % en peso y en especial de 50 menos del 0,001 % en peso de azufre.

Como carburantes de gasolina se consideran todas las composiciones disponibles en el mercado de carburante de gasolina. En el presente documento se debe mencionar como un representante típico el carburante básico disponible en el mercado Eurosuper de acuerdo con EN 228. Además también composiciones de carburante de gasolina con la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698 son posibles campos de empleo para la 55 presente invención.

El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es particularmente adecuado como sustancia de adición de carburante en composiciones de carburante, en particular en carburantes diésel, para superar los problemas que se han expuesto al principio en motores diésel de inyección directa, sobre todo en aquellos con sistemas de inyección

Common Rail.

La invención se describirá ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos de realización. Los procedimientos de ensayo descritos aquí no están limitados a los ejemplos de realización concretos, sino que son parte de la divulgación general de la descripción y se pueden aplicar de forma general en el marco de la presente invención.

5

Parte experimental:

A. Procedimientos de ensayo generales

Ensayo de motores

b1) Ensayo XUD9 - determinación de la restricción de flujo

10 La realización se realiza según las determinaciones estándar de acuerdo con CEC F-23-01.

b2) Ensayo Keep Clean DW10

Para examinar la influencia de los compuestos de acuerdo con la invención en el rendimiento de motores diésel de inyección directa se determinó la pérdida de potencia (power-loss) basándose en el procedimiento de ensayo oficial CEC F-098-08. La pérdida de potencia es una medida directa de la formación de deposiciones en los inyectores.

15 En ensayo Keep Clean se basa en el procedimiento de ensayo CEC F-098-08 Issue 5. A este respecto se emplea la misma estructura de ensayo y tipo de motor (PEUGEOT DW10) que en el procedimiento CEC.

Particularidades del ensayo empleado:

a) Inyectores

20 En los ensayos se emplearon inyectores limpiados. La duración de la limpieza en el baño de ultrasonidos en agua a 60 °C + Superdecontamine (Intersciences, Bruselas) al 10 % ascendió a 4 h.

b) Tiempos del ensayo

El intervalo de tiempo del ensayo ascendió a 12 h sin fases de desconexión. El ciclo de ensayo de una hora (véase la siguiente tabla) de CEC F-098-08 atravesó a este respecto 12 veces.

Paso	Duración (Minutos)	Velocidad del motor (rpm) +/-20	Carga (%)	Par (Nm) +/-5	Temperatura de aire de carga después de refrigerador de marcha de carga (°C) +/-3
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	25	43**
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	25	43**
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	(10)	25	43**
12	7	4000	100	*	50
	Σ = 1 h				

* para el intervalo que se debe esperar véase CEC-098-08
 ** valor objetivo

c) Determinación de la potencia

La potencia inicial (P_0 , KC [kW]) se calcula a partir del par medido con una carga total de 4000/min directamente después del inicio del ensayo y marcha en caliente del motor. La forma de proceder está descrita en el Issue 5 del procedimiento de ensayo CEC F-98-08. A este respecto se usa la misma estructura de ensayo y el tipo de motor PEUGEOT DW10.

Se determina la potencia final (P_{final} , KC) en el 12º ciclo en el paso 12 (véase la tabla arriba). También aquí el punto de funcionamiento es 4000/min de carga total. P_{final} , KC [kW] se calcula a partir del par medido.

Se calcula del siguiente modo la pérdida de potencia en el KC:

$$\text{Powerloss, KC [\%]} = (1 - P_{\text{final, KC}} / P_0, \text{ KC}) \times 100$$

Como carburante se empleó un carburante diésel disponible en el mercado de la empresa Haltermann (RF-06-03). Al mismo se añadieron para la estimulación artificial de la formación de deposiciones en los inyectores 1 ppm en peso de cinc en forma de una solución de neodecanoato de cinc.

B. Ejemplos de preparación:

15 Reactantes usados:

PIBSA: preparado a partir de anhídrido de ácido maleico y PIB 1000 de forma conocida. Para los siguientes ejemplos de preparación de acuerdo con la invención y los ejemplos comparativos se usaron cualidades con índices de saponificación en el intervalo de 84-95 mg de KOH/g. A este respecto se empleó DMAPA con la respectiva calidad PIBSA en la relación molar de 1:1 de forma correspondiente al índice de saponificación. Las calidades de PIBSA usadas tenían grados de bismalinización (BMG) de menos del 15 %

DMAPA:	M = 102,18
Salicilato de metilo:	M = 152,14
Ftalato de dimetilo:	M = 194,19
Oxalato de dimetilo:	M = 118,09
Sulfato de dimetilo:	M = 126,13
Carbonato de dimetilo	M = 90,08

Ejemplo de preparación 1: Síntesis de una succinimida cuaternizada de acuerdo con la invención (PIBSA/DMAPA/ftalato de dimetilo)

25 Se disuelve anhídrido de poli(ácido isobutilensuccínico) (1,659 g) en Solvent Naphta Heavy (SNH, Exxon Mobil, CAS64742-95-5) (1,220 g) y se añade 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA; 153 g). La solución de reacción se agita durante 8 h a 170 °C, destilándose de forma continua el agua de condensación formada. Se obtiene el PIBSA DMAPA-succinimida como solución en Solvent Naphta Heavy (TBN 0,557 mmol/g).

30 Una parte de esta solución de PIBSA-DMAPA-succinimida (181 g) se pone en éster de dimetilo de ácido ftálico (19,4 g) y la solución de reacción obtenida se agita durante 11 h a 120 °C y a continuación durante 24 h a 150 °C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene como producto el carboxilato de amonio como solución en Solvent Naphta Heavy. El análisis RMN de ¹H confirma la cuaternización.

Ejemplo de preparación 2: Síntesis de una succinimida cuaternizada de acuerdo con la invención (PIBSA/DMAPA/salicilato de metilo)

35 Se calienta anhídrido de poli(ácido isobutilensuccínico) (PIBSA; 2198 g) a 110 °C y se añaden 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA; 182 g) en el intervalo de 40 min, calentándose la mezcla de reacción a 140 °C. La mezcla de reacción se calienta a 170 °C y se mantiene a esta temperatura durante 3 h, recogiendo 28 g de destilado. Se obtiene la PIBSA-DMAPA-succinimida como aceite viscoso (TBN 0,735 mmol/g).

40 Una mezcla de esta PIBSA-DMAPA-succinimida (284,5 g), salicilato de metilo (65,5 g) (es decir, aproximadamente 2 equivalentes de salicilato de metilo por equivalente de grupo amino terciario) y ácido 3,3,5-trimetilhexanoico (empresa BASF) (0,75 g) se calientan a 140-150 °C y se agita la mezcla de reacción durante 6 h a esta temperatura. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene como producto el salicilato de amonio como agente viscoso. El análisis de RMN de ¹H confirma la cuaternización. Mediante adición de aceite Pilot 900, Petrochem Carless Ltd., se ajusta el contenido de principio activo de la solución al 50 % en peso.

Ejemplo de preparación 3: Síntesis de una succinimida cuaternizada de acuerdo con la invención (PIBSA/DMAPA/oxalato de dimetilo)

5 Se calienta anhídrido de poli(ácido isobutilensuccínico) (PIBSA; 2198 g) a 110 °C y se añaden 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA; 182 g) en el intervalo de 40 min, calentándose la mezcla de reacción a 140 °C. La mezcla de reacción se calienta a 170 °C y se mantiene a esta temperatura durante 3 h, recogiendo 28 g de destilado. Se obtiene la PIBSA-DMAPA-succinimida como aceite viscoso (TBN 0,735 mmol/g).

10 Una mezcla de esta PIBSA-DMAPA-succinimida (211 g), oxalato de dimetilo (34,5 g) y ácido láurico (4,9 g) se calienta a 120 °C y a continuación se agita durante 4 h a esta temperatura. Se retira a 120 °C el exceso de oxalato de dimetilo en el rotavapor a vacío ($p = 5$ mbar). Como producto se obtiene el oxalato de metilo de amonio como aceite viscoso. El análisis de RMN de ^1H confirma la cuaternización.

Para la comparación con el estado de la técnica se recuperaron los ejemplos 2 y 4 del documento WO 2006/135881.

Ejemplo de Preparación 4: Síntesis de una succinimida cuaternizada conocida (ejemplo comparativo) (Ejemplo 2 del documento WO 2006/135881)

15 Una solución de PIBSA (420,2 g) en aceite Pilot 900, Petrochem Carless Ltd., (51,3 g) se dispone y se calienta a 110 °C. En el intervalo de 50 minutos se dosifica DMAPA (31,4 g), observándose una reacción ligeramente exotérmica. En el intervalo de 80 minutos se calienta la mezcla de reacción a 150 °C y a continuación se mantiene la preparación durante 3 h a esta temperatura, destilándose el agua de reacción que se produce. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene la PIBSA-DMAPA-succinimida como solución en aceite Pilot 900 (TBN 0,62 mmol/g).

20 Una parte de la PIBSA-DMAPA-succinimida obtenida de este modo como solución en aceite Pilot 900, Petrochem Carless Ltd., (354 g) se dispone y se calienta a 90 °C. Se dosifica sulfato de dimetilo (26,3 g), aumentando la temperatura de reacción a 112 °C. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 3 h a 100 °C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene la PIBSA-DMAPA-succinimida cuaternizada como solución en aceite Pilot 900. El análisis de RMN de ^1H confirmó la cuaternización. La descarga se ajustó mediante la adición de
25 aceite Pilot 900 hasta un contenido de principio activo del 50 % en peso.

Ejemplo de Preparación 5: Síntesis de una succinimida cuaternizada conocida (ejemplo comparativo) (Ejemplo 4 del documento WO 2006/135881)

30 Una solución de PIBSA (420,2 g) en aceite Pilot 900, Petrochem Carless Ltd., (51,3 g) se dispone y se calienta a 110 °C. En el intervalo de 50 minutos se dosifica DMAPA (31,4 g), observándose una reacción ligeramente exotérmica. En el intervalo de 80 minutos se calienta la mezcla de reacción a 150 °C y a continuación se mantiene la preparación durante 3 h a esta temperatura, destilándose el agua de reacción que se produce. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene la PIBSA-DMAPA-succinimida como solución en aceite Pilot 900 (TBN 0,62 mmol/g).

35 Una parte de la PIBSA-DMAPA-succinimida obtenida de este modo como solución en aceite Pilot 900, Petrochem Carless Ltd., (130 g), carbonato de dimetilo (20 g) y metanol (17,4) se carga en un autoclave, se inertiza con nitrógeno y se ajusta a una presión previa de 1,3 bar. A continuación se agita la mezcla de reacción con presión intrínseca en primer lugar durante 1 h a 20 °C, después durante 24 h a 140 °C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se relaja el autoclave y el contenido se lava por completo con algo de tolueno como disolvente. A continuación, todos los constituyentes de bajo punto de ebullición se retiran al vacío en el rotavapor y
40 se obtiene la PIBSA-DMAPA-succinimida cuaternizada como solución en aceite Pilot 900. El análisis de RMN de ^1H confirmó la cuaternización parcial. La descarga se ajustó mediante adición de aceite Pilot 900 a un contenido de principio activo del 50 % en peso.

C. Ejemplos de aplicación:

45 En los siguientes ejemplos de aplicación se emplean los aditivos como sustancia pura (así como se sintetizan en los anteriores ejemplos de preparación) o se emplean en forma de un paquete de aditivo.

M1: aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 2 (invención, cuaternizado con salicilato de metilo)

M2: aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 4 (comparación, cuaternizado con sulfato de dimetilo)

M3: aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 5 (comparación, cuaternizado con carbonato de dimetilo)

Ejemplo de aplicación 1: Determinación del efecto de aditivo en la formación de deposiciones en toberas de inyección de motores diésel

50 a) Ensayos XUD9

Carburante usado: RF-06-03 (diésel de referencia, Haltermann Products, Hamburgo). Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Ensayos XUD9

Ej.	Denominación	Dosificación de acuerdo con el ejemplo de preparación [mg/kg]	Restricción del flujo 0,1 mm carrera de aguja [%]
n.º 1	M1, de acuerdo con el ejemplo de preparación 2	30	10,7
n.º 2.	M2, de acuerdo con el ejemplo de preparación 4	30	48,5
n.º 3	M3, de acuerdo con el ejemplo de preparación 5	30	20,8

Se demostró que el aditivo M1 de acuerdo con la invención con la misma dosificación presenta un efecto mejorado con respecto al estado de la técnica (M2, M3).

5 b) Ensayo DW10

Para examinar la influencia del compuesto de acuerdo con la invención en el rendimiento de motores diésel de inyección directa se determina la pérdida de potencia (power-loss) basándose en el procedimiento de ensayo oficial CEC F-098-08. La pérdida de potencia es una medida directa de la formación de deposiciones en los inyectores.

10 Como carburante se empleó un carburante diésel disponible en el mercado de la empresa Haltermann (RF-06-03). Al mismo se añadió para la estimulación artificial de la formación de deposiciones en los inyectores 1 ppm en peso de cinc de forma de una solución de didodecanoato de cinc.

La siguiente tabla muestra los resultados de las determinaciones de la pérdida de potencia (Powerloss) relativa a 4000 rpm después de 12 horas de funcionamiento continuo sin interrupción. A este respecto, el valor P_0 indica la potencia después de 10 minutos y el valor P_{final} , la potencia final de la medición:

15 En la Tabla 2 están representados los resultados del ensayo.

Tabla 2: Resultados del ensayo DW10

Aditivo	Dosis [mg/kg]	Tiempo [h]	Po [KW]	Pfinal [KW]	Powerloss
Valor de base	0	12	99,3	94,3	5,0 %
M1, de acuerdo con el ejemplo de preparación 2	160	12	98,7	97,4	1,32 %
M2, de acuerdo con el ejemplo de preparación 4	160	12	99	98,1	0,9 %
M3, de acuerdo con el ejemplo de preparación 5	160	12	98,1	95,7	2,4 %

A este respecto se muestra que el aditivo M1 de acuerdo con la invención presenta un efecto mejorado con respecto al valor de base y presenta un efecto mejorado al menos con respecto al ejemplo M3.

Ejemplo de aplicación 2: Determinación de las propiedades de solubilidad

20 Para la determinación de las propiedades de solubilidad se prepararon y sometieron a ensayo los siguientes paquetes de aditivos:

M 4 (Invención)

Sustancia	Contenido [ppm]
Aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 2	160,00
Dehazer, comercial	3,00
Antiespumante, a base de silicona, comercial	6,00
Solvent Naphta Heavy	80,00
Total	249,00

M 5 (Comparación, sulfato de dimetilo)

Sustancia	Contenido [ppm]
Aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 4	160,00
Dehazer, comercial	3,00
Antiespumante, basado en silicona, comercial	6,00
Solvent Naphta Heavy	420,00
Total	589,00

M 6 (Comparación, carbonato de dimetilo)

Sustancia	Contenido [ppm]
Aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 5	160,00
Dehazer, comercial	3,00
Antiespumante, basado en silicona, comercial	6,00
Solvent Naphta Heavy	150,00
Total	319,00

- 5 En la siguiente tabla está resumido el resultado de los ensayos de solubilidad: se indica la cantidad mínimamente necesaria de disolvente (Solvent Naphtha Heavy) para obtener con cantidades por lo demás idénticas de sustancia activa, Pilot 900, antiespumante, Dehazer a temperatura ambiente un paquete de rendimiento diésel claro homogéneo.

Tabla 3: Establecimiento de la necesidad de disolvente

Aditivo	Paquetes de aditivos	Cantidad mínimamente necesaria del disolvente para un paquete homogéneo
PIBSA-DMAPA-imida-salicilato de metilo	M4	32 %
PIBSA-DMAPA-imida-sulfato de dimetilo	M5	71 %
PIBSA-DMAPA-imida-carbonato de dimetilo	M6	47 %

10

Sorprendentemente se mostró que el aditivo de acuerdo con el ejemplo de preparación 2 presenta las mejores propiedades de solubilidad, es decir, requiere la menor cantidad de disolvente.

Se hace expresa referencia a la divulgación de los documentos citados en el presente documento.

REIVINDICACIONES

5 1. Composición de carburante que contiene en una cantidad principal de un carburante habitual una parte de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una subfracción del mismo, que contiene un compuesto de nitrógeno cuaternizado, obtenida del producto de reacción mediante purificación, pudiéndose obtener el producto de reacción mediante

a1) reacción de un compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo con un compuesto que comprende al menos un grupo oxígeno o nitrógeno reactivo con el ácido policarboxílico, que en particular se puede añadir o condensar y que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, obteniéndose un compuesto ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo cuaternizable, y

10 a2) su posterior reacción con un agente de cuaternización que convierte el al menos un grupo amino cuaternizable en un grupo amonio cuaternario, siendo el agente de cuaternización el éster de alquilo de un ácido mono- o policarboxílico cicloaromático o cicloalifático, en particular de un ácido mono- o dicarboxílico, o de un ácido policarboxílico alifático; o

15 b) reacción de un compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo cuaternizable que contiene al menos un grupo amino cuaternizable con un agente de cuaternización que convierte el al menos un grupo amino cuaternizable en un grupo amonio cuaternario, siendo el agente de cuaternización el éster de alquilo de un ácido mono- o policarboxílico cicloaromático o cicloalifático, en particular de un ácido mono- o dicarboxílico, o de un ácido policarboxílico alifático,

20 empleándose por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable aproximadamente de 1,1 a aproximadamente 2,0 o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,0 equivalentes de agente de cuaternización; y/o

el compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo es un poli(ácido isobutenilsuccínico) o un anhídrido del mismo, presentando el mismo un grado de bismaleinización del 2 al 20 % en peso o del 2 al 15 % en peso, en cada caso en relación con el producto de reacción.

25 2. Composición de carburante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, siendo el agente de cuaternización un compuesto de fórmula general 1



en la que

30 R_1 representa un resto alquilo inferior y

R_2 representa un resto arilo o cicloalquilo mononuclear dado el caso sustituido, estando seleccionado el sustituyente entre OH, NH_2 , NO_2 , $C(O)OR_3$ y $R_1OC(O)-$, en la que R_1 posee los significados que se han indicado anteriormente y R_3 representa H o R_1 .

3. Composición de carburante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, siendo el agente de cuaternización un compuesto de fórmula general 2



en la que

R_1 y R_{1a} representan independientemente entre sí un resto alquilo inferior y
A representa hidrocarbilenos.

40 4. Composición de carburante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, presentando el compuesto de nitrógeno cuaternizado un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 5000, de 800 a 3000 o de 900 a 1500.

5. Composición de carburante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, estando seleccionado el agente de cuaternización entre salicilatos de alquilo, ftalatos de dialquilo y oxalatos de dialquilo.

45 6. Composición de carburante de acuerdo con la reivindicación 1, estando seleccionado el compuesto que contiene un grupo oxígeno o nitrógeno así como al menos un grupo amino cuaternizable, reactivo con el ácido policarboxílico y que en particular se puede añadir o condensar, entre

a) mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;

50 b) poliaminas aromáticas o no aromáticas, heterocíclicas, cíclicas, de cadena lineal o ramificadas con al menos un grupo amino primario o secundario y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;

c) piperazinas.

7. Composición de carburante de acuerdo con la reivindicación 6, estando seleccionado el compuesto que contiene un grupo oxígeno o nitrógeno así como al menos un grupo amino cuaternizable, reactivo con el ácido policarboxílico y que en particular se puede añadir o condensar, entre

- 5 a) monoaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo.
 b) diaminas alifáticas de cadena lineal o ramificadas con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno terciario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario.
- 10

8. Composición de carburante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, seleccionada entre carburantes diésel, carburantes biodiésel, carburantes de gasolina y carburantes de gasolina que contienen alcohol.

9. Uso de un producto de reacción que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con la definición en una de las reivindicaciones anteriores o del compuesto de nitrógeno cuaternizado obtenido del producto de reacción; o de un compuesto de nitrógeno cuaternizado preparado según un procedimiento que comprende la reacción de un compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo cuaternizable que contiene al menos un grupo amino terciario cuaternizable con un agente de cuaternización que convierte el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario,
 siendo el agente de cuaternización el éster de alquilo de un ácido mono- o policarboxílico cicloaromático o cicloalifático, en particular de un ácido mono- o dicarboxílico o de un ácido policarboxílico alifático; y empleándose por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0 o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,0 equivalentes de agente de cuaternización; como un aditivo de carburante.
- 15
- 20

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 como aditivo para la reducción del consumo de carburante de motores diésel de inyección directa o motores diésel con sistemas de inyección Common Rail y/o para la minimización de la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa o en motores diésel con sistemas de inyección Common Rail.
- 25

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 como aditivo de carburante de gasolina para la reducción de deposiciones en el sistema de entrada de un motor de gasolina o motores DISI (Direct Injection Spark Igniton) y PFI (Port Fuel Injector).
- 30

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 como aditivo de carburante diésel como mejorador del flujo en frío, como aditivo antisedimentación de cera (WASA) o como aditivo para la reducción y/o la evitación de deposiciones en los sistemas de inyección, los Internal Diesel Injector Deposits (IDID) y/o de adherencia de válvula en motores diésel de inyección directa o en sistemas de inyección Common Rail.