

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 936**

51 Int. Cl.:

C10L 1/222 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

C10L 1/188 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2014 PCT/EP2014/061834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195464**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2014 E 14729297 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 3004294**

54 Título: **Compuestos de nitrógeno transformados en cuaternarios con óxido de alquileo y ácidos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, como aditivos en combustibles y lubricantes**

30 Prioridad:

07.06.2013 EP 13171057

16.01.2014 EP 14151379

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

26.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HANSCH, MARKUS;
BÖHNKE, HARALD;
GRABARSE, WOLFGANG;
VÖLKEL, LUDWIG y
PERETOLCHIN, MAXIM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 633 936 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 transformados en cuaternarios con óxido de alquileo y ácidos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, como aditivos en combustibles y lubricantes

La presente invención se refiere al uso en forma especial de compuestos de nitrógeno transformados en cuaternarios, como aditivos para combustibles y lubricantes y aditivos para gasolina, y en particular como aditivos detergentes; para impedir o reducir los depósitos en los sistemas de inyección de motores diésel con inyección directa, en particular en sistemas de inyección de carril común, para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistema de inyección de carril común, y para minimizar la pérdida de rendimiento (pérdida de poder) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistema de inyección de carril común; así como como aditivos para combustibles Otto, en particular para la operación de motores DISI.

Estado de la técnica:

En motores diésel de inyección directa, se inyecta el combustible a partir de una boquilla de inyección de varias perforaciones que llega hasta el motor directamente en la cámara de combustión y se distribuye finamente (en forma de niebla), en lugar de ser introducida como en el motor (cámara) diésel clásico en una cámara previa o cámara de turbulencia. La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su elevado rendimiento para motores diésel y sin embargo un bajo consumo. Además, estos motores alcanzan un muy elevado torque ya a bajo número de revoluciones.

Actualmente se usan esencialmente tres procedimientos, para inyectar el combustible directamente en la cámara de combustión del motor diésel: la bomba distribuidora de inyección convencional, el sistema de boquilla-bomba (sistema inyectar unitario o bien sistema de bombeo unitario) y el sistema de carril común.

En el sistema de carril común se suministra el combustible diésel de una bomba con presiones de hasta 200 MPas en una conducción de alta presión, el carril común. Partiendo del carril común van conducciones de derivación hasta los diferentes inyectores, los cuales inyectan el combustible directamente en la cámara de combustión. Al respecto, sobre el carril común se aplica siempre la presión total, lo cual hace posible una inyección múltiple o una forma especial de inyección. Por el contrario, en los otros sistemas de inyección es posible sólo una pequeña variación de la inyección. La inyección en el carril común es dividida esencialmente en tres grupos: (1.) inyección previa, mediante la cual se alcanza esencialmente una combustión más suave, de modo que se reducen ruidos de combustión dura ("puntas") y el funcionamiento del motor parece silencioso; (2.) inyección principal, la cual es responsable en particular por una buena banda de torque; y (3.) inyección posterior, la cual en particular cuida de un bajo valor de NO_x . Por regla general, en esta inyección posterior el combustible no entra en combustión sino que se evapora por el calor residual en el cilindro. La mezcla de gas de escape/combustible formada al respecto es transportada hasta la instalación de gas de escape, donde el combustible en presencia de catalizadores adecuados actúa como agente reductor para los óxidos de nitrógeno NO_x .

Mediante la inyección variable, individual por cilindro en el sistema de inyección de carril común puede influirse positivamente en las emisiones de escape del motor, por ejemplo la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y en particular de partículas (hollín). Esto hace posible por ejemplo que motores equipados con sistemas de inyección de carril común, puedan satisfacer teóricamente la norma Euro 4 también sin filtros adicionales de partícula.

En los motores diésel modernos de carril común bajo determinadas condiciones, por ejemplo mediante uso de combustibles que contienen biodiesel o de combustibles con contaminantes metálicos como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos metálicos, pueden formarse depósitos en las aberturas del inyector, las cuales afectan negativamente el comportamiento de inyección del combustible y con ello perjudican el desempeño del motor, es decir en particular disminuyen la potencia, pero también en parte deterioran la combustión. La formación de depósitos es agravada por el desarrollo de estructuras adicionales en los inyectores, en particular por la modificación de la geometría de las boquillas (aberturas cónicas, más estrechas con salida redondeada). Para un funcionamiento óptimo durable del motor e inyectores, tienen que impedirse o reducirse tales depósitos en las aberturas de las boquillas, mediante aditivos adecuados para el combustible.

En los sistemas de inyección de motores diésel modernos los depósitos provocan significativos problemas de desempeño. Es ampliamente difundido el conocimiento según el cual tales depósitos en los canales de atomización pueden conducir a una reducción en el flujo de combustible y con ello a pérdidas de rendimiento (pérdida de potencia). En contraste, los depósitos en la punta del inyector perjudican la formación óptima de niebla de combustible y causan por ello un deterioro en la combustión y asociado con ello elevadas emisiones y

aumento en el consumo de combustible. Como complemento a este fenómeno de depósitos corrientes "externos", también los depósitos "internos" (resumidos como depósitos internos del inyector diésel (IDID)) en determinadas partes de los inyectores, como en la aguja del inyector, en el pistón de modulación, en el pistón de la válvula, en el asiento de la válvula, en la unidad de operación y en las conducciones de estos componentes, causan de manera creciente problemas de desempeño. Los aditivos corrientes muestran un efecto insuficiente contra estos IDIDs.

En el documento US 4,248,719 se describen sales de amonio cuaternario, que son preparadas por reacción de una alquenilsuccinimida con un éster de ácido monocarboxílico y encuentran aplicación como agente dispersante en aceites lubricantes para impedir la formación de lodo. En particular, se describe por ejemplo la preparación de anhídrido poliisobutilsuccínico (PIBSA) con N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) y cuaternización con metilsalicilato. Sin embargo, no se sugiere allí una aplicación en combustibles, en particular combustibles diésel. No se describe el uso de PIBSA con bajos grados de bismaleinización < 20 %.

En el documento US 4,171,959 se describen sales de amonio cuaternizadas de succinimidias sustituidas con hidrocarbilo, que son adecuadas como aditivos detergentes para composiciones de combustible. Para la cuaternización se usan preferiblemente halogenuros de alquilo. Se mencionan además hidrocarbilo C₂-C₈ - carboxilatos y -sulfonatos orgánicos. En consecuencia, las sales de amonio cuaternizadas preparadas de acuerdo con la enseñanza de allí, exhiben como contraíón bien sea un halogenuro o un grupo hidrocarbilo- C₂-C₈ carboxilato o un grupo hidrocarbilo C₂-C₈ sulfonato. Así mismo, no se describe allí el uso de PIBSA con bajos grados de bismaleinización <20 %.

A partir del documento EP-A-2 033 945 se conocen mejoradores de fluidez en frío, los cuales son preparados mediante cuaternización de monoaminas terciarias especiales, que portan al menos un radical alquilo C₈-C₄₀, con alquiléster C₁-C₄ de ácidos carboxílicos especiales. Son ejemplos de tales ésteres de ácidos carboxílicos dimetiloxalato, dimetilmaleato, dimetilftalato y dimetilfumarato. En el documento EP-A-2 033 945 no se documentan otras aplicaciones diferentes al mejoramiento del valor CFPP de destilados medios.

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 tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno con grupo amino terciario, y subsiguiente cuaternización por medio de epóxido de hidrocarbilo en combinación con cantidades de estequiométricas de un ácido, como en particular ácido acético. Otros agentes de cuaternización reivindicados en el documento WO 2006/135881 son dialquilsulfatos, halogenuros de bencilo y carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, en los que se investigaron experimentalmente dimetilsulfato, cloruro de bencilo y dimetilcarbonato.

Sin embargo, los agentes de cuaternización usados preferiblemente en el documento WO 2006/135881 exhiben graves desventajas, como: toxicidad o bien carácter carcinógeno por ejemplo para dimetilsulfato y halogenuros de bencilo), incineración que no está libre de residuos (por ejemplo con dimetilsulfato y halogenuros de alquilo), así como insuficiente reactividad, la cual conduce a incompleta cuaternización o condiciones no económicas de reacción (prolongados tiempos de reacción, elevadas temperaturas de reacción, exceso de agente de cuaternización; por ejemplo para dimetilcarbonato).

El documento EP-A-2 033 945 describe la preparación de sales cuaternarias de amonio libres de halógeno y azufre, de ácidos carboxílicos orgánicos (como por ejemplo ácido oxálico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido malónico y ácido maleico así como sus alquilésteres) y su uso para el mejoramiento del valor CFPP de combustibles diésel.

En el documento EP-A-1 254 889 se proponen sales cuaternarias de amonio de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, como agentes de limpieza para componentes electrónicos.

Además, el documento japonés 61-012197 describe el uso de sales cuaternarias de amonio de ácidos orgánicos carboxílicos como agentes con actividad superficial o materia prima para medicamentos o cosméticos.

Por ello, existió el objetivo de preparar aditivos para combustibles, que impidan los depósitos en las puntas del inyector y depósitos internos en el inyector, en la operación de motores diésel de carril común.

Breve descripción de la invención:

Se encontró ahora de manera sorprendente que se logra el objetivo anterior mediante preparación de compuestos de nitrógeno cuaternizado, como por ejemplo compuestos de hidrocarbilamina o de composiciones de combustible y lubricante que los contienen como aditivo.

De modo sorprendente los aditivos de acuerdo con la invención se ilustran, en particular por los ejemplos adjuntos de aplicación, como sorprendentemente eficaces en motores diésel de carril común y se distinguen por

su particular idoneidad como aditivo para reducir la pérdida de potencia por problemas externos y de arranque en frío, por depósitos internos.

Descripción de las figuras:

La figura 1 muestra el curso de un ciclo de una hora de prueba de motor, de acuerdo con CEC F-098-08.

- 5 Las figuras 2A a D muestran tomas fotográficas de inyectores de un motor a gasolina DISI, operado con combustible, bien sea sin aditivo (A) o con aditivo, con diferentes aditivos (B, C, D) de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención:

A1) Formas especiales de realización

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

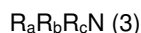
- 10 1. Composición de combustible o lubricante que contiene en una cantidad mayoritaria de un combustible o lubricante corriente, una fracción, en particular una cantidad eficaz, de por lo menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial de él que contiene un compuesto de nitrógeno cuaternizado, obtenida por purificación del producto de reacción, en la que el producto de reacción es obtenible por

- 15 reacción de un compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado, como por ejemplo una alquilamina que puede ser cuaternizada, que contiene al menos un, en particular un grupo amino terciario que puede ser cuaternizado con un agente de cuaternización, el cual convierte el al menos un en particular grupo amino terciario que puede ser cuaternizado, en un grupo amonio cuaternario,

- 20 en la que el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo.

2. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con la forma de realización 1, en la que el compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado es elegido de entre

a) al menos una alquilamina que comprende al menos un compuesto de la siguiente fórmula general 3,



- 25 en la que

al menos uno de los radicales R_a , R_b y R_c , como por ejemplo uno o dos, representa un radical hidrocarbilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificada, saturado o insaturado (en particular alquilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificada) y los radicales restantes representan radicales hidrocarbilo C_1 - C_6 (en particular alquilo C_1 - C_6) iguales o diferentes, de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados;

- 30 b) al menos una amina sustituida con polialqueno, que contiene al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario;

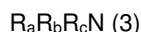
c) al menos una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario; y

- 35 d) al menos un producto de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y adicionalmente contiene al menos grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario; y

e) mezclas de ellos;

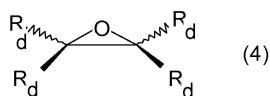
o

- 40 2a. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con la forma de realización 1, en la que el compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado, es por ejemplo una alquilamina que comprende al menos un compuesto de la siguiente fórmula general 3,



en la que todos los radicales R_a , R_b y R_c representan radicales hidrocarbilo C_8 - C_{40} iguales o diferentes, de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados, en particular radicales alquilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificada .

3. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con una de las formas de realización 1 y 2, en la que el agente de cuaternización comprende un epóxido de la fórmula general 4



en la que

- 5 los radicales R_d allí presentes son iguales o diferentes y representan H o un radical hidrocarbilo, en la que el radical hidrocarbilo representa un radical alifático o aromático con al menos 1 a 10 átomos de carbono
4. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 3, en la que el ácido libre del agente de cuaternización es un ácido dicarboxílico C_3 - C_{28} sustituido con hidrocarbilo.
- 10 5. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 4, en la que el sustituyente hidrocarbilo del ácido carboxílico es un radical polialquileo con un grado de polimerización de 2 a 100, o 3 a 50 o 4 a 25.
- 15 6. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores en las que la amina terciaria que puede ser cuaternizada es un compuesto de la fórmula 3, en la que al menos dos de los radicales R_a , R_b y R_c son iguales o diferentes y representan un radical alquilo lineal o ramificado C_{10} - C_{20} y los radicales restantes representan alquilo C_1 - C_4 .
7. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en la que el agente de cuaternización es elegido de entre óxidos de alquileo pequeño en combinación con un ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo.
- 20 8. Composición de combustible o de lubricante de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, elegido de entre combustibles diésel, combustibles de biodiésel, combustibles Otto, y combustibles Otto que contienen alcohol, como combustibles que contienen bioetanol, en particular combustibles diésel.
9. Compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en una de las formas de realización 1 a 7.
10. Procedimiento para la preparación de un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la forma de realización 9,
- 25 que comprende la reacción de una alquilamina que puede ser cuaternizada, que contiene al menos un grupo amino terciario que puede ser cuaternizado, con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario,
- en el que el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo.
- 30 11. Uso de un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la forma de realización 9 o preparado de acuerdo con la forma de realización 10, como aditivo de combustible o de lubricante.
12. Uso según la forma de realización 11 como aditivo para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistema de inyección de carril común, y/o para la minimización de la pérdida de rendimiento (pérdida de potencia) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistema de inyección de carril común (como se determina por ejemplo en una prueba DW10 siguiendo CEC F-098-08, como como se describe en detalle posteriormente en la parte experimental).
- 35 13. Uso de acuerdo con la forma de realización 11 como aditivo de combustible Otto para reducir los depósitos en el sistema de entrada de un motor Otto, como en particular motores DISI y PFI (inyector de combustible en puerto).
- 40 14. Uso de acuerdo con la forma de realización 10 como aditivo para combustible diésel para reducir y/o impedir los depósitos en los sistemas de inyección, como se determina por ejemplo en una prueba XUD 9, según CEC-F-23-1-01), como en particular el Depósito Interno de Inyector Diésel (IDID) y/o de adhesión de válvula en motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de carril común (como se determina por ejemplo de acuerdo con un procedimiento de prueba IDID, como se describe posteriormente en detalle en la parte experimental).
- 45 15. Concentrado de aditivos que contiene, en combinación con otros aditivos para combustible diésel o

combustible Otto o aditivos para lubricante, al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en la forma de realización 9 o preparado de acuerdo con la forma de realización 10.

Los expertos conocen en cada caso procedimientos adecuados de prueba para confirmar las aplicaciones nombradas anteriormente, o bien descritas en la siguiente parte experimental, de las que se hace aquí con ello expresa referencia general.

A2) Definiciones generales

Si no se indica en sentido contrario, son válidos los siguientes significados generales:

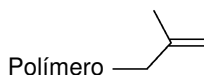
Grupos de nitrógeno o grupos amino "que pueden ser cuaternizados" comprenden en particular grupos amino primarios, secundarios y, sobre todo, terciarios.

"Hidrocarbilo" debe ser interpretado ampliamente y comprende tanto radicales hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono, de cadena larga como también de cadena corta, rectos o ramificados, que dado el caso pueden contener en su cadena adicionalmente heteroátomos, como por ejemplo O, N, NH, S. Un grupo especial de radicales hidrocarbilo comprende tanto radicales alquilo de cadena larga como también de cadena corta, de cadena recta o ramificados con 1 a 1.000, 3 a 500, 4 a 400 átomos de carbono.

Radicales hidrocarbilo "de cadena larga" o "de alto peso molecular" representan radicales hidrocarburo de cadena recta o ramificada y exhiben 7 a 50 o 8 a 50 o 8 a 40 o 10 a 20 átomos de carbono, los cuales dado el caso pueden contener en su cadena adicionalmente heteroátomos, como por ejemplo O, N, NH, S. Además, los radicales pueden ser insaturados una o varias veces y pueden exhibir uno o varios enlaces dobles C-C o enlaces triples C-C no acumulados, como por ejemplo 1 a 5, como 1, 2 o 3, en particular 1, 2 o 3 enlaces dobles. Ellos pueden ser de origen natural o sintético.

Pueden exhibir también un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000, como por ejemplo 113 a 10.000, o 200 a 10.000 o 350 a 5.000, como por ejemplo 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500, o 800 a 1.500. Están contruidos entonces en particular esencialmente por elementos estructurales de monómeros C_{2-6} , en particular C_{2-4} , como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de ellos, en los que los diferentes monómeros pueden estar presentes copolimerizados distribuidos de manera aleatoria o como bloques. Tales radicales hidrocarbilo de cadena larga son denominados también como radicales polialquileno o radicales alquileno poli- C_{2-6} o poli- C_{2-4} . Por ejemplo en el documento WO2006/135881 y la literatura allí citada, se describen también radicales hidrocarbilo de cadena larga adecuados y su preparación.

Ejemplos de radicales polialquileno particularmente útiles son los radicales poliisobutenilo, derivados de los denominados poliisobutenos "altamente reactivos", que se distinguen por un elevado contenido de enlaces dobles dispuestos de manera terminal. Al respecto, son enlaces dobles dispuestos de manera terminal los enlaces dobles alfa-olefínicos del tipo



que son denominados conjuntamente también como enlaces dobles vinilideno. Son por ejemplo poliisobutenos altamente reactivos adecuados, los poliisobutenos que exhiben una fracción de enlaces dobles vinilideno mayor a 70 % molar, en particular mayor a 80 % molar o mayor a 85 % molar. Se prefieren en particular los poliisobutenos, que exhiben estructuras poliméricas uniformes. En particular, exhiben estructuras poliméricas uniformes aquellos poliisobutenos que están constituidos por al menos 85 % en peso, preferiblemente hasta al menos 90 % en peso y de modo particular preferiblemente hasta al menos 95 % en peso de unidades isobuteno. Preferiblemente tales poliisobutenos altamente reactivos exhiben un peso molecular numérico medio en el intervalo mencionado anteriormente. Además, los poliisobutenos altamente reactivos pueden exhibir una polidispersidad en el intervalo de 1,05 a 7, en particular de aproximadamente 1,1 a 2,5, como por ejemplo inferior a 1,9 o inferior a 1,5. Se entiende por polidispersidad al cociente entre promedio ponderado de peso molecular M_w dividido por el peso molecular numérico medio M_n .

Son poliisobutenos altamente reactivos particularmente adecuados por ejemplo de la marca Glissopal de la compañía BASF SE, en particular Glissopal 1000 ($M_n = 1.000$), Glissopal V 33 ($M_n = 550$) y Glissopal 2300 ($M_n = 2300$) y sus mezclas. En principio pueden ajustarse pesos moleculares con otros promedios aritméticos, de la manera conocida mediante mezcla de poliisobutenos de diferente peso molecular numérico medio o mediante enriquecimiento por extracción de poliisobutenos de determinado intervalo de peso molecular.

Un grupo especial de radicales hidrocarbilo de cadena larga comprende radicales alquilo de cadena recta o ramificada (radicales alquilo "de cadena larga") con 8 a 50, como por ejemplo 8 a 40 o 8 a 30 o 10 a 20 átomos

de carbono.

Otro grupo especial de radicales hidrocarbilo de cadena larga comprende radicales polialquileno, que están constituidos en particular esencialmente por elementos estructurales de monómero C₂₋₆, en particular C₂₋₄, como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de ellos y exhiben un grado de polimerización de 2 a 100, o 3 a 50 o 4 a 25.

"Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de bajo peso molecular" representa en particular alquilo o alqueno de cadena recta o ramificada, dado el caso interrumpido por uno o varios, como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomos, como -O- o -NH-, o dado el caso sustituido una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces.

"Hidrocarbilos" representan grupos puente de cadena recta o con una o varias ramificaciones con 1 a 10 átomos de carbono, dado el caso interrumpido por uno o varios, como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomos, como -O- o -NH-, o dado el caso sustituidos una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces.

"Alquilo" o "alquilo pequeño" representa en particular radicales hidrocarburo saturados, de cadena recta o ramificada con 1 a 4, 1 a 5, 1 a 6, o 1 a 7 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metil-propilo, 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-metilpentilo, 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, así como los análogos de ellos con una o varias ramificaciones.

"Alquilo de cadena larga" representa por ejemplo radicales hidrocarburo saturados, de cadena recta o ramificada con 8 a 50, como por ejemplo 8 a 40 o 8 a 30 o 10 a 20 átomos de carbono, como octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, escualilo, isómeros de constitución, en particular isómeros con una o varias ramificaciones y homólogos superiores de ellos.

"Hidroalquilo" representan en particular los análogos de los radicales alquilo anteriores con uno o varios, en particular un hidroxilo, como por ejemplo los análogos con un hidroxilo de los radicales alquilo anteriores de cadena recta o ramificada, como por ejemplo los grupos hidroalquilo lineales, como por ejemplo aquellos con grupos hidroxilo primarios (terminales), como hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, o aquellos con grupos hidroxilo no terminales, como 1-hidroxietilo, 1- o 2-hidroxipropilo, 1- o 2-hidroxibutilo o 1-, 2- o 3-hidroxibutilo.

"Alqueno" representa radicales hidrocarburo insaturado una o varias veces, en particular una vez, de cadena recta o ramificada, con 2 a 4, 2 a 6, o 2 a 7 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, por ejemplo alqueno C_{2-C6} como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 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.

"Hidroalqueno" representa en particular los análogos de los radicales alqueno anteriores con uno o varios, en particular un hidroxilo.

"Aminoalquilo" y "aminoalqueno" representan en particular los análogos con uno o varios, en particular un grupo amino de los anteriores radicales alquilo o alqueno, o análogos de los anteriores hidroalquilo, en los que el grupo OH está reemplazado por un grupo amino.

"Alquileno" representa grupos puente hidrocarburo de cadena recta con una o varias ramificaciones con 1 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo grupos alquileno C_{1-C7} elegidos de entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, (CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o grupos alquileno C_{1-C4} elegidos de entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- o grupos alquileno C_{2-C6}, como por ejemplo -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-

CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(Et)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₂CH₃)₂-, -CH₂-CH(n-propil)-, -CH(n-propil)-CH₂-, -CH(n-propil)-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(n-butyl)-, -CH(n-butyl)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(n-propil)-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, o grupos alquileo C₂-C₄, como por ejemplo elegidos de entre -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-.

"Radicales oxialquileo" corresponden a la definición de los anteriores radicales alquileo de cadena recta o con una o varias ramificaciones con 2 a 10 átomos de carbono, en los que la cadena de carbono está interrumpida por un heteroátomo de oxígeno 1 o varias veces, en particular 1 vez. Como ejemplos no limitantes se mencionan: -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, o -CH₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-O-(CH₂)₃.

"Aminoalquilenos" corresponden a la definición de los anteriores radicales alquileo de cadena recta o con una o varias ramificaciones con 2 a 10 átomos de carbono, en los que la cadena de carbono está interrumpida por un grupo de nitrógeno (en particular un grupo -NH-) 1- o varias veces, en particular 1 vez. Como ejemplos no limitantes se mencionan: -CH₂-NH-CH₂-, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-, o -CH₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-, -CH₂-NH-(CH₂)₃.

"Alquilenilo" representa los análogos de los anteriores grupos alquileo con una o varias, en particular una insaturación, con 2 a 10 átomos de carbono, en particular representa alquilenilos C₂-C₇- o alquilenilos C₂-C₄, como -CH=CH-, -CH=CHCH₂-, -CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-C(CH₃)=CH-.

"Cicloalquilo" representa radicales carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo cicloalquilo C₃-C₁₂, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo o cicloalquilo C₃-C₇, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo, en los que la unión al resto de la molécula puede ocurrir por cualquier átomo adecuado de C.

"Cicloalquilenilo" o "cicloalquilo con una o varias insaturaciones" representa en particular grupos de hidrocarburos monocíclicos, con una o varias insaturaciones con 5 a 8, preferiblemente a 6 miembros del anillo de carbono, como por ejemplo los radicales monoinsaturados ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-ilo y ciclohexen-4-ilo;

"Arilo" representa radicales aromáticos mono- o polinucleares, preferiblemente mono o dinucleares, dado el caso sustituidos con 6 a 20, por ejemplo 6 a 10 átomos de carbono de anillo, como por ejemplo fenilo, bifenilo, naftilo como 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo, indenilo y fenantrenilo. Dado el caso, estos radicales arilo pueden portar 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes iguales o diferentes.

"Alquilarilo" representa los análogos de los anteriores radicales arilo, sustituidos con alquilo una o varias veces, en particular 1- o 2 veces, en cualquier posición del anillo, en los que así mismo arilo posee los significados indicados anteriormente, como por ejemplo alquil C₁-C₄-fenilo, en los que los radicales alquilo C₁-C₄ pueden estar en cualquier posición del anillo.

"Sustituyentes" para los radicales indicados aquí son en particular, cuando no se den más datos, elegidos de entre los grupos ceto, -COOH, -COO-alquilo, -OH, -SH, -CN, amino, -NO₂, alquilo, o alquilenilo.

"Mn" representa el peso molecular numérico medio y es determinado de la manera corriente; en particular, los valores Mn se refieren a aquellos datos determinados mediante procedimientos relativos, como la cromatografía de permeación en gel con THF como diluyente y estándares de poliestireno o procedimientos absolutos, como la osmometría en fase de vapor usando tolueno como disolvente.

"Mw" representa el promedio ponderado de peso molecular y es determinado de la manera corriente; en particular, los valores Mw se refieren a aquellos datos determinados mediante procedimientos relativos, como la cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y estándares de poliestireno o procedimientos absolutos, como la dispersión de luz.

El "grado de polimerización" denomina corrientemente el promedio aritmético de grado de polimerización (procedimiento de determinación por cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y estándares de poliestireno; o acoplamiento GC-MS).

A3) Compuestos de nitrógeno que pueden ser cuaternizados

Son compuestos de nitrógeno que pueden ser cuaternizados, en particular:

A3.1) Aminas terciarias

Las aminas terciarias son en particular compuestos de la fórmula (3) anterior y son compuestos de por sí conocidos, como se describen por ejemplo en el documento EP-A-2 033 945.

- 5 El reactivo (3) de amina terciaria porta preferiblemente un segmento de la fórmula $NR_a R_b$ en el que uno de los radicales exhibe un grupo alquilo con 8 a 40 átomos de carbono y el otro un grupo alquilo con hasta 40, de modo particularmente preferido 8 a 40 átomos de carbono. Al respecto, el radical R_c es en particular un radical alquilo C_1-C_6 de cadena corta, como un grupo metilo, etilo o propilo. R_a y R_b pueden ser de cadena recta o ramificada, y/o pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, R_a y R_b puede ser un grupo alquilo $C_{12}-C_{24}$ de cadena recta. De modo alternativo, sólo uno de los dos radicales puede ser de cadena larga (por ejemplo con 8 a 40 átomos de carbono) y el otro representar un grupo metilo, etilo o propilo.

- 15 De modo conveniente, el segmento $NR_a R_b$ se deriva de una amina secundaria, como dioctadecilamina, dicocoamina, amina de sebo dihidrogenada y metilbehenilamina. Así mismo, son adecuadas mezclas de aminas, como son obtenibles a partir de materiales naturales. Por ejemplo, son de mencionar una amina de sebo secundaria hidrogenada, en la que los grupos alquilo se derivan de grasa de sebo hidrogenada, y exhiben aproximadamente 4 % en peso de grupos alquilo C_{14} , 31 % en peso de C_{16} y 59 % en peso de C_{18} . Las correspondientes aminas terciarias de la fórmula (3) son distribuidas por ejemplo por la compañía Akzo Nobel bajo la denominación Armeen® M2HT o Armeen® M2C.

- 20 El reactivo (3) de amina terciaria puede estar formado también de modo que los radicales R_a , R_b y R_c exhiben radicales alquilo de cadena larga iguales o diferentes, en particular grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 8 a 40 átomos de carbono.

El reactivo (3) de amina terciaria puede estar formado también de modo que los radicales R_a , R_b y R_c exhiben radicales alquilo de cadena corta iguales o diferentes, en particular grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 7 o en particular 1 a 4 átomos de carbono.

- 25 Otros ejemplos no limitantes de aminas adecuadas son:

N,N-dimetil-N-(2-etilhexil)amina, N,N-dimetil-N-(2-propilheptil)amina, dodecildimetilamina, hexadecildimetilamina, oleildimetilamina, estearildimetilamina, heptadecildimetilamina, cocoildimetilamina, dicocoilmetilamina, dimetilamina de grasa de sebo, metilamina de grasa de sebo, tridodecilamina, trihexadecilamina, trioctadecilamina, dimetilamina de soja, tris(2-etilhexil)amina, así como Alamine 336 (tri-n-octilamina).

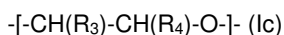
- 30 son ejemplos no limitantes de aminas terciarias de cadena corta: trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, tri-n-pentilamina, tri-n-hexilamina, tri-n-heptilamina, etildimetilamina, dimetiletilamina, n-propildimetilamina, isopropildimetilamina, n-propildietilamina, isopropildietilamina, n-butildimetilamina, n-butildietilamina, n-butildipropilamina.

- 35 Son triaminas de cadena corta en particular también entonces de manera conveniente, cuando el agente de cuaternización (véase abajo) porta uno o varios radicales alquilo R_d con más de un átomo de C o uno o varios radicales R_d aromáticos

A3.2) Aminas sustituidas con poliéter que pueden ser cuaternizadas, que contienen al menos un grupo amino, en particular terciario, que puede ser cuaternizado;

- 40 Por ejemplo en el documento WO2013/064689, sobre el cual se hace aquí expresa referencia, se describen tales compuestos.

Tales aminas sustituidas poseen en particular al menos un, en particular un sustituyente de poliéter con unidades de monómero de la fórmula general Ic



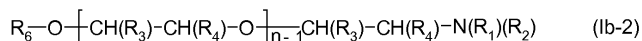
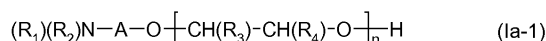
en la que

- 45 R_3 y R_4 son iguales o diferentes y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo.

Al respecto, la amina sustituida con poliéter puede exhibir un peso molecular numérico medio en el intervalo de 500 a 5.000, en particular 800 a 3.000 o 900 a 1.500.

Las aminas sustituidas con poliéter que pueden ser cuaternizadas son en particular compuestos de nitrógeno de

las fórmulas generales Ia-1 o Ib-2



en las que

5 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R_1 y R_2 representan conjuntamente alquileno, oxialquileno o aminoalquileno;

R_3 y R_4 son iguales o diferentes y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo;

10 R_6 representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo dado el caso insaturados una o varias veces, arilo, dado el caso sustituidos en cada caso, como por ejemplo con al menos un radical hidroxilo o radical alquilo, o interrumpidos por al menos un heteroátomo;

A representa un radical alquileno de cadena recta o ramificada, el cual dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, como N, O y S; y

n representa un valor entero de 1 a 50;

en particular se mencionan aquellos compuestos de nitrógeno de las fórmulas Ia-1 y Ib-2, en las que

15 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan alquilo C_1-C_6 , hidroxialquilo C_1-C_6 , hidroxialquenilo C_1-C_6 , o aminoalquilo- C_1-C_6 , o R_1 y R_2 forman conjuntamente un radical alquileno C_2-C_6 , oxialquileno C_2-C_6 o aminoalquileno C_2-C_6 ;

R_3 y R_4 son iguales o diferentes y representan H, alquilo C_1-C_6 o fenilo;

20 R_6 representa alquilo C_1-C_{20} , como por ejemplo alquilo $C_{10}-C_{20}$, $-C_{11}-C_{20}$ o $-C_{12}-C_{20}$ o arilo o alquilarilo, en los que alquilo significa en particular C_1-C_{20} ;

A representa un radical alquileno C_2-C_6 de cadena recta o ramificada, el cual dado el caso puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos, como N, O y S; y

n representa un valor entero de 1 a 30.

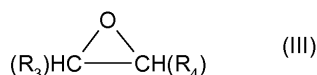
25 Se mencionan en particular los productos de reacción de N,N-dimetiletanolamina y óxido de propileno, como se describe en el ejemplo de síntesis 1 del documento WO 2013/064689. Esta reacción puede ser ejecutada también sin catálisis o con una amina (por ejemplo imidazol) como catalizador, como se describe por ejemplo en M. Ionescu, Chemistry and Technology of polyols for polyurethanes, 2005, ISBN 978-85957-501-7.

Los compuestos de nitrógeno de la fórmula general Ia-1, pueden ser producidos en los que un aminoalcohol de la fórmula general II



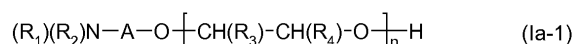
en la que

R_1 , R_2 y A poseen los significados indicados anteriormente, es alcoxilado con un epóxido de la fórmula general III



en la que

35 R_3 y R_4 poseen los significados indicados anteriormente, en los que se obtiene una amina alcoxilada de la fórmula



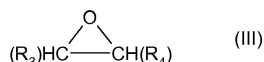
en la que R_1 a R_4 , A y n poseen los significados indicados anteriormente.

Pueden prepararse compuestos de nitrógeno de la fórmula general Ia-2, en la que un alcohol de la fórmula general V



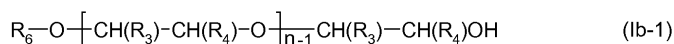
en la que

R₆ posee los significados indicados anteriormente, es alcoxilado con un epóxido de la fórmula general III



en la que

5 R₃ y R₄ poseen los significados indicados anteriormente, en la que se obtiene un poliéter de la fórmula Ib-1;



en la que R₃, R₄ y R₆, A y n poseen los significados indicados anteriormente y

b) a continuación el poliéter de la fórmula Ib-1 así obtenido reacciona con una amina de la fórmula general



10 en la que R₁ y R₂ poseen los significados indicados anteriormente,

en la que se obtiene una amina de la fórmula Ib-2.

Con ello, son compuestos de partida para la preparación de los anteriores compuestos de nitrógeno, que pueden ser cuaternizados, sustituidos con poliéter:

1) Alcoholes

15 como por ejemplo de la fórmula general V



en la que R₆ representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo dado el caso insaturado una o varias veces, arilo, dado el caso sustituidos en cada caso, como por ejemplo con al menos un radical hidroxilo o radical alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

20 y

2) Aminoalcoholes

como por ejemplo de la fórmula general II



en la que

25 R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R₁ y R₂ representan juntos alquilenilo, oxialquilenilo o aminoalquilenilo; y A representa un radical alquilenilo o alquenilenilo de cadena recta o ramificada, el cual dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, como N, O y S;

30 Como otros grupos adecuados de aminoalcoholes que pueden ser cuaternizados se mencionan compuestos elegidos de entre mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario que puede ser cuaternizado y al menos un grupo hidroxilo, el cual puede enlazarse con un radical con un poliéter.

En particular los compuestos de nitrógeno que pueden ser cuaternizados son elegidos de entre monoaminas primaria, secundarias y en particular terciarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias y

35 en particular terciarias sustituidas con hidroxialquilo.

Son ejemplos de "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas aquellas que están dotadas con al menos uno, como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes hidroxialquilo.

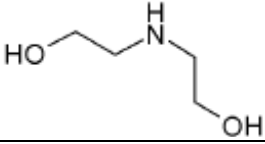
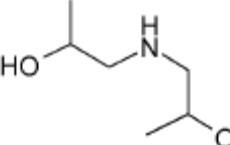
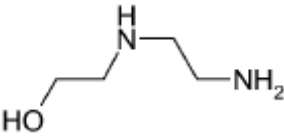
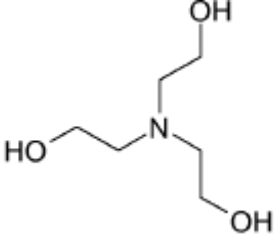
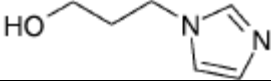
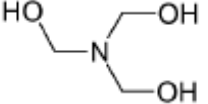
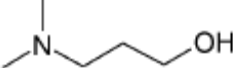
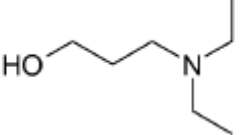
Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y son además como se definió anteriormente. Hidroxialquilo representa al

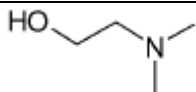
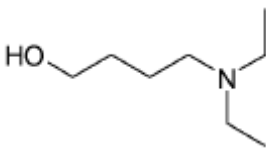
40 respecto en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

5

Por ejemplo pueden mencionarse las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y en particular "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y son además como se definió anteriormente. Al respecto, hidroxialquilo representa en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; alquileo representa al respecto en particular etileno, propileno o butileno.

En particular se mencionan los siguientes compuestos de nitrógeno que pueden ser cuaternizados:

NOMBRE	FÓRMULA
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
Dietanolamina	
Diisopropanolamina	
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
Trietanolamina, (2,2',2''-Nitrilotrietanol)	
1-(3-Hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroximetil)amina	
3-Dimetilamino-1-propanol	
3-Dimetilamino-1-propanol	

NOMBRE	FÓRMULA
2-Dimetilamino-1-etanol	
4-Dietilamino-1-butanol	

Para la preparación de los compuestos (Ia-1 y Ib-1) sustituidos con poliéter que pueden ser cuaternizados puede procederse como sigue:

a1) partiendo de aminoalcoholes de la fórmula II:

- 5 los aminoalcoholes de la fórmula general II pueden en principio ser alcoxilados de la manera y forma conocida, en la que se obtienen aminas alcoxiladas de la fórmula general Ia-1.

La ejecución de alcoxilaciones es conocida en principio por los expertos. Así mismo, los expertos saben que mediante las condiciones de reacción, en particular la elección del catalizador, puede influirse en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos.

- 10 Para la alcoxilación se usan óxidos de alquileo C_2-C_{16} , por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno. En cada caso se prefieren los óxidos de 1,2-alquileo.

La alcoxilación puede ser una alcoxilación catalizada con base. Para ello pueden añadirse a los aminoalcoholes (II) en un reactor a presión, hidróxidos de metales alcalinos, preferiblemente hidróxido de potasio o alcoholatos alcalinos, por ejemplo metilato de sodio. Mediante presión reducida (por ejemplo <10 kPas) y/o aumento de la temperatura (30 a 150°C) puede retirarse el agua presente en la mezcla. Después de ello el alcohol está presente como el correspondiente alcoholato. A continuación se crean condiciones inertes con un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y se añade(n) gradualmente el(los) óxido(s) de alquileo a temperaturas de 60 a 180°C hasta una presión de max. 1.000 kPas. Al final de la reacción puede neutralizarse el catalizador mediante adición de ácido (por ejemplo ácido acético o ácido fosfórico) y, en caso de ser necesario, separarse por filtración. El catalizador básico puede ser neutralizado también mediante adición de silicatos de Mg comunes en el mercado, los cuales a continuación son separados por filtración. De modo opcional, la alcoxilación puede ser ejecutada también en presencia de un disolvente. Este puede ser por ejemplo tolueno, xileno, dimetilformamida o etilencarbonato.

La alcoxilación de los aminoalcoholes puede ser hecha también por medio de otros procedimientos, por ejemplo mediante alcoxilación con catálisis ácida. Además, pueden usarse por ejemplo arcillas de doble hidróxido como se describe en el documento DE 43 25 237 A1, o pueden usarse catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). En el documento DE 102 43 361 A1 se divulgan por ejemplo catalizadores DMC adecuados, en particular en los párrafos [0029] a [0041] así como en la literatura allí citada. Por ejemplo pueden usarse catalizadores del tipo Zn-Co. Para la ejecución de la reacción puede añadirse el catalizador al aminoalcohol, retirarse el agua de la mezcla como se describió anteriormente y hacerse reaccionar con los óxidos de alquileo como se describió. Comúnmente se usa no más de 1.000 ppm de catalizador, respecto a la mezcla, y debido a esta baja cantidad, el catalizador puede permanecer en el producto. Por regla general, la cantidad de catalizador puede ser inferior a 1.000 ppm, por ejemplo 250 ppm y menos.

De modo alternativo, la alcoxilación puede ser hecha también mediante reacción de los compuestos (IV) y (V) con carbonatos cíclicos como por ejemplo etilencarbonato.

- 35 a2) Partiendo de alcoholes de la fórmula V:

Como se describe bajo el párrafo a1) previo para aminoalcoholes (II), de modo análogo pueden alcoxilarse también alcoholes R_6OH en principio de manera conocida hasta poliéteres (Ib-1). Los poliéteres así obtenidos pueden reaccionar a continuación mediante introducción reductora del grupo amino con amoníaco, aminas primarias, o aminas secundarias (VII) según procedimientos comunes en procedimientos continuos o discontinuos, usando para ello catalizadores comunes de hidrogenación o de introducción de grupo amino, como por ejemplo aquellos que contienen componentes catalíticamente activos a base de los elementos Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn, Ag, Au, Os, Ir, Cr, Mo, W o combinaciones mutuas de estos elementos, en cantidades comunes hasta las correspondientes polieteraminas (Ib-2). La reacción puede ser

ejecutada sin disolvente o para elevadas viscosidades de poliéter en presencia de un disolvente, preferiblemente en presencia de compuestos alifáticos ramificados como por ejemplo isodecano. Al respecto, el componente de amina (VII) es usado en general en exceso, por ejemplo en un exceso de 2 a 100 veces, preferiblemente 10 a 80 veces. La reacción es ejecutada a presiones de 1.000 kPas a 60 MPas en un periodo de tiempo de 10 minutos a 10 horas. Después del enfriamiento, se separa el catalizador mediante filtración, se evapora el exceso de componente de amina (VII) y se separa por destilación el azeótropo de agua de reacción o bajo una ligera corriente de nitrógeno.

Si la polieteramina (Ib-2) resultante debiera exhibir grupos funcionales amino primarios o secundarios (R_1 y/o R_2 iguales a H), ésta puede ser transformada a continuación en una polieteramina con función amina terciaria (R_1 y R_2 diferentes H). La introducción de grupo alquilo puede ocurrir de manera en principio conocida mediante reacción con agentes de introducción de grupo alquilo. En principio son adecuados todos los agentes de introducción de grupo alquilo como por ejemplo halogenuros de alquilo, halogenuros de alquilarilo, sulfatos de dialquilo, óxidos de alquilenos dado el caso en combinación con ácidos; ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, como en particular dialquilcarboxilatos; alcanosatos; ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos no aromáticos o aromáticos; dialquilcarbonatos; y mezclas de ellos. Las reacciones hasta las polieteraminas terciarias pueden tener lugar también mediante introducción reductora de grupo amino por reacción con un compuesto carbonílico como por ejemplo formaldehído, en presencia de un agente reductor. Son agentes reductores adecuados ácido fórmico o hidrógeno en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo adecuado de hidrogenación. Las reacciones pueden ser ejecutadas sin disolvente o en presencia de disolvente. Son disolventes adecuados por ejemplo H_2O , alcoholes como metanol o etanol, o 2- etilhexanol, disolventes aromáticos como tolueno, xileno o mezclas de disolventes de la serie Solvesso, o disolventes alifáticos, en particular mezclas de disolventes alifáticos ramificados. Las reacciones son ejecutadas a temperaturas de $10^\circ C$ a $300^\circ C$ a presiones de 100 kPas a 60 MPas en un intervalo de tiempo de 10 minutos a 10 h. Al respecto, el agente reductor es usado en cantidad por lo menos estequiométrica, preferiblemente en exceso, en particular en exceso de 2 a 10 veces.

Teóricamente, el producto de reacción así formado (polieteramina Ib-1 o Ib-2) puede ser purificado adicionalmente o el disolvente puede ser eliminado. Sin embargo corrientemente esto no es mandatorio, de modo que el producto de reacción puede ser transformado sin purificación adicional en la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

A3.3) Aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo con nitrógeno terciario, que puede ser cuaternizado

Además, como compuestos con nitrógeno que pueden ser cuaternizados son adecuadas aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo nitrógeno terciario. Este grupo de compuestos es así mismo conocido y es descrito por ejemplo en los documentos WO 2008/060888 o US 2008/0113890 y el estado de la técnica mencionado allí, sobre los cuales se hace aquí referencia expresa.

Tales aminas sustituidas con polialqueno con por lo menos un grupo amino terciario pueden derivarse de un polímero de olefina y una amina, amoníaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de ellas. Ellas pueden ser preparadas mediante una multiplicidad de procedimientos, como por ejemplo los siguientes procedimientos listados a modo de ejemplo:

Un procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno comprende la reacción de un polímero halogenado de olefina con una amina, como se describe en los documentos 3,275,554, 3,438,757, 3,454,555, 3,565,804, 3,755,433 y 3,822,289.

Otro procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno comprende la reacción de una olefina hidroformilada con una poliamina e hidrogenación del producto de reacción, como se describe en los documentos US 5,567,845 y 5,496,383.

Otro procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno comprende la conversión de un polialqueno con ayuda de un reactivo corriente de formación de epóxido con o sin catalizador, en el correspondiente epóxido y la reacción del epóxido hasta la amina sustituida con polialqueno, mediante reacción con amoníaco o una amina bajo las conducciones de introducción reductora de amino, como se describe en el documento US 5,350,429.

Otro procedimiento para la preparación de amina sustituida con polialqueno comprende la hidrogenación de un β -aminonitrilo, el cual fue preparado por reacción de una amina con un nitrilo, como se describe en el documento US 5,492,641.

Otro procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno comprende la hidroformilación de

un polibuteno o poliisobutileno con un catalizador, como rodio o cobalto en presencia de CO y e hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas, como se describe en el documento US 4,832,702.

En una forma de realización de la invención los polialquenos usados para la preparación, se derivan de polímeros de olefina. Los polímeros de olefina pueden comprender homopolímeros y copolímeros polimerizables de monómero de olefina con 2 a aproximadamente 16 átomos de carbono, 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono o 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

Interpolímeros son aquellos en los cuales dos o más monómeros de olefina son interpolimerizados según procedimientos corrientes conocidos, en los que surgen polialquenos con unidades dentro de su estructura, que se derivan de cada una de los dos o más monómeros de olefina.

Con ello, "interpolímeros" comprenden copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros.

"Polialquenos", de los cuales se derivan las aminas sustituidas con polialqueno, son denominados comúnmente de manera frecuente también como "poliolefinas".

Los monómeros de olefina de los cuales se derivan los polímeros de olefina, son monómeros de olefina polimerizables, que exhiben uno o varios grupos etilénicamente insaturados (es decir $>C=C<$), es decir son monómeros monoolefínicos, como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno (2-metil-1-buteno), 1-octeno o monómeros poliolefínicos (comúnmente monómeros diolefínicos) como 1,3-butadieno y isopreno.

Los monómero de olefina son usualmente olefinas terminales polimerizables, es decir olefinas que en su estructura exhiben el grupo $>C=CH_2$. Sin embargo pueden usarse también monómeros de olefina interior polimerizables, que se caracterizan por los grupos de la fórmula $>C-C=C-C<$.

Son ejemplos específicos de monómeros de olefina interna y terminal, que pueden ser usados para preparar los polialquenos según procedimientos corrientes: etileno, propileno, los butenos (butileno), en particular 1-buteno, 2-buteno e isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-penteno, tetrámeros de propileno, diisobutileno, trímeros de isobutileno, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 2-metil-5-propil-1-hexeno, 3-penteno, 4-octeno y 3, 3-dimetil-1-penteno.

En otra forma de realización, el polímero de olefina puede ser preparado mediante polimerización de una corriente C_4 de refinería con un contenido de buteno de aproximadamente 35 a aproximadamente 75 por ciento en peso y un contenido de isobuteno de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 por ciento en peso, en presencia de un catalizador ácido Lewis como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos contienen comúnmente de manera predominante (más de aproximadamente 80% de la totalidad de unidades de repetición) unidades de repetición de isobuteno del tipo $(-CH_2-C(CH_3)_2-)$

En otra forma de realización, el sustituyente polialqueno de la amina sustituida con polialqueno, es derivado de un poliisobutileno.

En otra forma de realización, las aminas que pueden ser usadas para formar la amina sustituida con polialqueno, comprenden amoníaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de ellos, incluyendo mezclas de diferentes monoaminas, mezclas de diferentes poliaminas y mezclas de monomaminas y poliaminas (las diaminas). Las aminas comprenden aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas. Las monoaminas y poliaminas se caracterizan por la presencia en su estructura de por lo menos un grupo $HN<$. Las aminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas.

Las monoaminas están sustituidas en general por un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarburo pueden ser en particular alifáticos y libres de grupos insaturados acetilénicos y exhibir 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En particular se mencionan radicales hidrocarburo alifáticos saturados con 1 a 30 átomos de carbono.

En otra forma de realización, las monoaminas pueden exhibir la fórmula HNR_1R_2 , en la que R_1 es un grupo hidrocarburo con hasta 30 átomos de carbono y R_2 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de hasta 30 átomos de carbono. Son ejemplos de monoaminas adecuadas metilamina, etilamina, dietilamina, 2-etilhexilamina, di-(2-etilhexil)-amina, n-butilamina, di-n-butilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metilaurilamina y oleilamina. Monoaminas aromáticas son aquellas monoaminas, en las cuales un átomo de carbono de la estructura aromática de anillo está unido directamente al átomo de nitrógeno de la amina. El anillo aromático es usualmente un anillo aromático mononuclear (es decir derivado de benceno), pero puede exhibir también anillos aromáticos condensados, y en particular aquellos derivados de naftaleno. Son ejemplos de monoaminas aromáticas la anilina, di(para-metilfenil)amina, naftilamina, N-(n-butil) anilina. Son ejemplos de monoaminas aromáticas, sustituidas de modo alifático, sustituidas de modo cicloalifático y sustituidas de modo heterocíclico: para-dodecilanilina, naftilamina sustituida con ciclohexilo y anilina sustituida con tienilo.

Así mismo las hidroxiaminas son monoaminas adecuadas. Tales compuestos son los análogos sustituidos con hidroxihidrocarbilo de las monoaminas previamente mencionadas.

En una forma de realización, las hidroximonoaminas pueden exhibir la fórmula HNR_3R_4 , en la que R_3 representa un grupo alquilo sustituido con hidroxilo con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y en una forma de realización exhibe hasta aproximadamente 10 átomos de carbono; y R_4 representa un grupo alquilo sustituido con hidroxilo con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo con hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas sustituidas con hidroxilo comprenden: etanolamina, di-3-propanolamina, 4-hidroxibutilamina, dietanolamina y N-metil-2-hidroxipropilamina.

En otra forma de realización la amina de la amina sustituida con polialqueno puede ser una poliamina. La poliamina puede ser alifática, cicloalifática, heterocíclica o aromática. Ejemplos de las poliaminas comprenden: alquilenpoliaminas, poliaminas que contienen grupos hidroxilo, arilpoliaminas y poliaminas heterocíclicas.

Las alquilenpoliaminas comprenden aquellas de la siguiente fórmula



en la que n está en el intervalo de 1 a aproximadamente 10 y por ejemplo en el intervalo de 2 a aproximadamente 7, o de 2 a aproximadamente 5, y los grupos "alquilen" exhiben 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, como por ejemplo 2 a aproximadamente 6, o 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono; los radicales R_5 representan independientemente uno de otro hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido con hidroxilo o amina de en cada caso hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Normalmente R_5 significa H o alquilo pequeño (un grupo alquilo con 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono), en particular H. Tales alquilenpoliaminas comprenden: metilpoliaminas, etilpoliaminas, butilpoliaminas, propilpoliaminas, pentilpoliaminas, hexilpoliaminas y heptilpoliaminas. Se incluyen así mismo los homólogos superiores de tales aminas y piperazinas sustituidas con aminoalquilo relacionadas.

Las alquilenpoliaminas específicas para la preparación de aminas sustituidas con polialqueno son las siguientes: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, propilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, trimetilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di (heptametilen) triamina, tripropilpentetramina, pentaetilenhexaamina, di (trimetilen-triamina), N-(2-aminoetil) piperazina y 1,4-bis-(2-aminoetil)piperazina.

Las etilpoliaminas, como las mencionadas anteriormente, son particularmente adecuadas debido a los costos y efectividad. Tales poliaminas son descritas en detalle en el capítulo "Diaminas y aminas superiores" en Encyclopedia of Chemical Technology, segunda edición, Kirk - Othmer, volumen 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, división de John Wiley & Sons, 1965. Tales compuestos son preparados con la máxima conveniencia mediante la reacción de un cloruro de alquilen con amoníaco o mediante reacción de una etilenimina con un reactivo de apertura de anillo, como amoníaco. Estas reacciones conducen a la preparación de mezclas complejas de alquilenpoliaminas, incluyendo productos cíclicos de condensación como piperazinas.

Otros tipos adecuados de mezclas de poliamina son los productos formados como residuo por arrastre con vapor de la mezcla de poliamina previamente descrita y denominados frecuentemente como "lodo de fondo de poliamina". En general los productos de lodo de fondo de alquilenpoliamina son aquellos que contienen menos de dos, usualmente menos de 1 % en peso de material que tiene un punto de ebullición inferior a 200 °C. Un ejemplo típico de tales lodos de fondo de etilpoliamina son los productos denominados con "E-100" de Dow Chemical Company en Freeport, Texas. Estos lodos de fondo de alquilenpoliamina comprenden productos cíclicos de condensación como piperazina y análogos superiores de dietilentriamina, trietilentetraminas y similares.

Las poliaminas que contienen grupos hidroxilo comprenden: hidroxialquilalquilenpoliaminas con uno o varios sustituyentes de hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno. Tales poliaminas pueden ser preparadas mediante reacción de las alquilenpoliaminas previamente descritas con uno o varios óxidos de alquilen (por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno). Productos de reacción similares de óxido de alquilen-alcanolamina pueden ser también por ejemplo los productos de reacción de alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias con etileno, propileno o epóxidos superiores en una relación molar de 1:1 a 1:2. Las relaciones de reactivos y temperaturas para la ejecución de tales reacciones son conocidas por los expertos.

En otra forma de realización, la polialquilenamina sustituida con hidroxialquilo puede ser un compuesto en el cual el grupo hidroxialquilo es un grupo hidroxialquilo pequeño, es decir exhibe menos de ocho átomos de carbono. Ejemplos de tales poliaminas sustituidas con hidroxialquilo comprenden N-(2-hidroxietil) etilendiamina (también conocida como 2-(2-aminoetilamino)etanol), N, N-bis (2-hidroxietil) etilendiamina, 1-(2-hidroxietil) piperazina, dietilentriamina sustituida con monohidroxipropilo, tetraetilenpentaamina sustituida con dihidroxipropilo y N-(3-hidroxibutil) tetrametilendiamina.

Las arilpoliaminas son análogos de las monoaminas aromáticas mencionadas anteriormente. Ejemplos de arilpoliaminas comprenden: N, N'-di-n-butil-para-fenilendiamina y bis-(para-aminofenil) metano.

Mono- y poliaminas heterocíclicas pueden comprender: aziridinas, azetidinas, azolidinas, piridinas, pirroles, indoles, piperidinas, imidazoles, piperazinas, isoindoles, purinas, morfolinas, tiomorfolinas, N-aminoalquilmorfolinas, N-aminoalquiltiomorfolinas, N-aminoalquiltiperazinas, N,N'-diamino-alquiltiperazinas, azepinas, azocinas, azoninas, azecinas y tetra-, di- y perhidroderivados de cada uno de los compuestos previamente mencionados y mezclas de dos o más de estas aminas heterocíclicas. Son aminas heterocíclicas típicas las aminas heterocíclicas con anillo de 5 y 6 miembros saturadas, que en el heterociclo exhiben sólo nitrógeno, oxígeno y/o azufre, en particular piperidinas, piperazinas, tiomorfolinas, morfolinas, pirrolidinas y similares. Se prefieren particularmente piperidina, piperidinas sustituidas con aminoalquilo, piperazina, piperazinas sustituidas con aminoalquilo, morfolina, morfolinas sustituidas con aminoalquilo, pirrolidina y pirrolidinas sustituidas con aminoalquilo. Usualmente los sustituyentes de aminoalquilo están unidos a un átomo de nitrógeno, la parte del heterociclo es especial. Ejemplos de tales aminas heterocíclicas comprenden N-aminopropilmorfolina, N-aminoetilpiperazina y N, N'-diaminoetilpiperazina. Son adecuadas también poliaminas hidroxiheterocíclicas, ejemplos comprenden: N-(2-hidroxietil) ciclohexilamina, 3-hidroxiciclopentilamina, parahidroxianilina y N-hidroxietilpiperazina.

Son ejemplos de aminas sustituidas con polialqueno las siguientes: poli (propilen) amina, poli (buten)-amina, N, N-dimetilpoliisobutilenaminas; polibutenmorfolinas N-, N-poli (buten)-etilendiamina, N- poli (propilen) trimetilendiamina, N- poli (buten), dietilentriamina, N', N'- poli (buten) tetraetilenpentaamina y N, N-dimetil-N' poli (propilen)-1,3-propilendiamina.

El peso molecular numérico medio de tales aminas sustituidas con polialqueno es de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000, como por ejemplo 1.000 a aproximadamente 1.500 o aproximadamente 500 a aproximadamente 3.000.

A cada una de las aminas sustituidas con polialqueno mencionadas anteriormente, que son aminas secundarias o primarias, pueden introducirse grupos alquilo para dar aminas terciarias, mediante agentes de introducción de grupo alquilo, que son conocidos también como agentes de cuaternización, como sulfatos de dialquilo, halogenuros de alquilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; hidrocarbilepóxidos en combinación con un ácido y mezclas de ellos. Cuando se usan determinados agentes de cuaternización, como halogenuros de alquilo o sulfatos de dialquilo, entonces puede ser necesario preparar una base o agente básico, como carbonato de sodio o hidróxido de sodio, para generar la forma de amina terciaria libre. Las aminas primarias requieren dos equivalentes de agente de introducción de grupo alquilo y dos equivalentes de base, para obtener una amina terciaria. En otra forma de realización, la introducción de grupo alquilo en aminas primarias puede ser ejecutada frecuentemente en cuatro etapas sucesivas, primero un tratamiento con el agente de introducción de grupo alquilo y segundo tratamiento con una base y entonces repetición de las dos etapas. En otra forma de realización, la introducción de grupo alquilo en una amina primaria ocurre en una etapa, por ejemplo mediante uso de dos mol de halogenuro de alquilo en presencia de un exceso de base heterogénea, como carbonato de sodio. A la poliamina puede introducirse grupo alquilo de manera exhaustiva o parcial, de modo de por sí conocido.

En otra forma de realización, la introducción de grupo alquilo en aminas primarias y aminas secundarias hasta dar aminas terciarias, ocurre con epóxidos. Diferente al caso de los halogenuros de alquilo, en el uso de un epóxido no es necesario tratamiento con base, para obtener la amina libre. Normalmente, para la introducción de grupo alquilo con epóxidos en aminas, se usa por lo menos un mol de epóxido por cada átomo de hidrógeno en la amina. En la introducción de grupo alquilo hasta amina terciaria con un epóxido no son necesarios ácido ni base.

Además, de modo particularmente preferido, la poliisobutendimetilamina es obtenible mediante hidroformilación de poliisobuteno (Mn 1.000) y subsiguiente introducción reductora de amina con dimetilamina, véase ejemplo B del documento WO 2008/060888.

A3.4) Productos de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y contiene adicionalmente al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado.

Por ejemplo en el documento WO2013/000997, sobre el cual se hace aquí expresa referencia, se describen tales compuestos.

Como compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo o agentes de acilación sustituidos con hidrocarbilo adecuados se mencionan:

Los compuestos de ácido policarboxílico usados son ácidos (como por ejemplo tri- o tetravalentes), en particular di-, tri- o tetracarboxílicos alifáticos di- o polivalentes, así como análogos de ellos, como anhídridos o alquilésteres

pequeños (parcial o completamente esterificados), y dado el caso sustituidos por uno o varios (como por ejemplo 2 o 3), en particular un radical alquilo de cadena larga y/o un radical hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular un radical polialquileno. Son ejemplos ácidos C_3 - C_{10} policarboxílicos, 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 alquilésteres pequeños de ellos. Los compuestos de ácido policarboxílico pueden ser generados también a partir de los correspondientes ácidos monoinsaturados y adición de al menos un radical alquilo de cadena larga y/o un radical hidrocarbilo de alto peso molecular. Son ejemplos de ácidos monoinsaturados adecuados ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico.

El radical hidrocarbilo hidrófobo "de cadena larga" o "de alto peso molecular", que cuida de la suficiente solubilidad del producto cuaternizado en el combustible, tiene un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000, como por ejemplo 113 a 10.000, o 200 a 10.000 o 350 a 5.000, como por ejemplo 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500, o 800 a 1.500. Como radicales hidrocarbilo hidrófobos típicos se mencionan radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, por ejemplo con un peso molecular numérico medio M_n de 3.500 a 5.000, 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500 y 800 a 1.500.

Por ejemplo, en los documentos DE 43 19 672 y WO2008/138836 se describen compuestos sustituidos con hidrocarbilo adecuados.

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 en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención pueden reaccionar independientemente uno de otro con el compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado.

Los compuestos de nitrógeno que puede ser cuaternizado reactivos con los anteriores compuestos de ácido policarboxílico, son elegidos de entre

a. mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo, con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado (por ejemplo colina) o que pueden ser cuaternizado,

b. poliaminas de cadena recta o ramificada, cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas con al menos un grupo amino primario o secundario (reactivo con anhídrido) y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado o que puede ser cuaternizado;

c. Piperazinas.

En particular los compuestos de nitrógeno que puede ser cuaternizados son elegidos de entre

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

e. Diaminas alifáticas de cadena recta o ramificada con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino 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 un grupo amino terciario;

Son ejemplos de "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas aquellas que están dotadas con al menos uno, como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes hidroxialquilo.

Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y además son como se definió anteriormente. A la tarea dado los días a los valores de los ahora estás puede hablar I respecto, hidroxialquilo representa en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

Por ejemplo pueden mencionarse las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y en particular "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y son además como se definió anteriormente. Hidroxialquilo representa al respecto en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; alquilenos representa al respecto en particular etileno, propileno o butileno.

Son "diaminas" adecuadas las alquilendiaminas, así como los análogos de ellas sustituidos con alquilo en N, como alquilendiaminas con un alquilo en N y las alquilendiaminas con dos grupos alquilo en N,N- o N, N'. Alquilo representa en particular alquilo C_{1-7} o C_{1-4} de cadena recta o ramificada, como se definió anteriormente. Alquilo representa en particular alquilo C_{1-4} según la definición anterior. Son ejemplos en particular etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina e isómeros de ella, pentanodiamina e isómeros de ella, hexanodiamina e isómeros de ella, heptanodiamina e isómeros de ella, así como derivados de los compuestos de diamina mencionados anteriormente con uno o varios, como por ejemplo uno o dos grupos alquilo C_{1-4} , como por ejemplo metilo, como 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA), N,N-diethylaminopropilamina, y N,N-dimetilaminoetilamina.

"Poliaminas" de cadena recta adecuadas son por ejemplo dialquilentriamina, trialquilentetraamina, tetraalquilpentamina, pentaalquilhexamina, así como los análogos de ellas sustituidos con alquilo en N, como alquilenpoliaminas con un grupo alquilo en N y las alquilenpoliaminas con dos grupos alquilo en N,N- o N, N'. Alquilo representa en particular alquilo C_{1-7} o C_{1-4} de cadena recta o ramificada, como se definió anteriormente. Alquilo representa en particular alquilo C_{1-4} según la definición anterior.

Son ejemplos en particular dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilene tetraamina, tetrapropilene pentaamina, pentapropilene hexamina, dibutilenotriamina, tributilenotetraamina, tetrabutilenopentaamina, pentabutilenohexamina; así como los derivados con dos grupos alquilo en N,N, en particular los derivados de ellos con dos grupos alquilo C_{1-4} en N,N. Como ejemplos pueden mencionarse: 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 DMAPA), N,N-dietildipropilen-1,3-triamina, 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 aromáticas carbocíclicas" con dos grupos amino primarios los derivados con dos sustituyentes amino de benceno, bifenilo, naftaleno, tetrahidronaftaleno, fluoreno, indeno y fenantreno.

"Poliaminas aromáticas o no aromáticas heterocíclicas" con dos grupos amino primarios son los derivados sustituidos con dos grupos amino, de los siguientes heterociclos:

- heterociclos saturados o monoinsaturados con 5 o 6 miembros, que contienen uno a dos átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o de azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre como miembros del anillo, por ejemplo tetrahidrofurano, pirrolidina, isoxazolidina, isotiazolidina, pirazolidina, oxazolidina, tiazolidina, imidazolidina, pirrolina, piperidina, piperidinilo, 1,3-dioxano, tetrahidropirano, hexahidropiridazina, hexahidropirimidina, piperazina;

- 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 o de oxígeno como miembros del anillo, por ejemplo furano, tiano, pirrol, pirazol, oxazol, tiazol, imidazol y 1,3,4-triazol; isoxazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol

- heterociclos de 6 miembros del anillo, 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, pirazinilo, 1,2,4-triazina, 1,3,5-triazin-2-ilo;

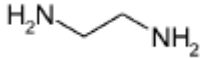
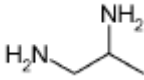
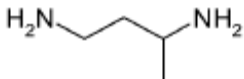
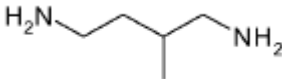
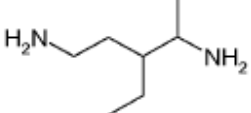
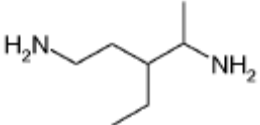
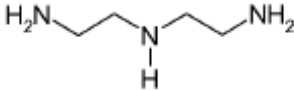
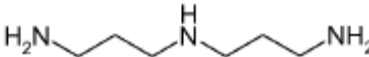
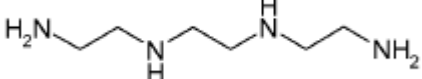
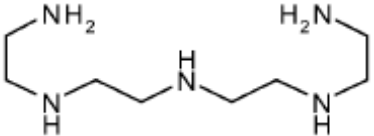
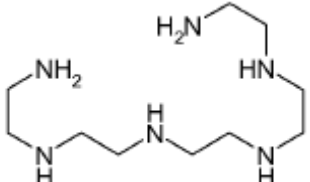
Son "heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y un grupo amino terciario" por ejemplo los heterociclos con N mencionados anteriormente, los cuales tienen un grupo aminoalquilo en al menos un átomo de N del anillo, y en particular portan un grupo aminoalquilo- C_{1-4} .

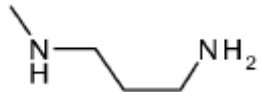
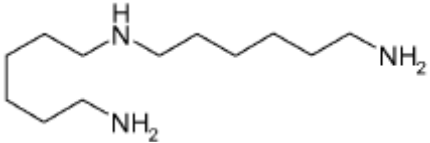
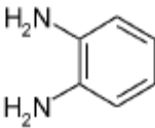
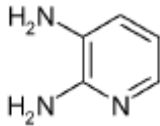
Son "heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino terciario y un grupo hidroxialquilo" por ejemplo los heterociclos con N mencionados anteriormente, los cuales tienen un grupo hidroxialquilo en al menos un átomo de N del anillo, y en particular portan un grupo hidroxialquilo- C_{1-4} .

Se mencionan en particular los siguientes grupos de clases individuales de compuestos, de compuestos de nitrógeno que pueden ser cuaternizados:

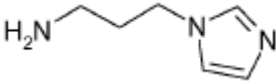
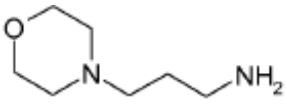
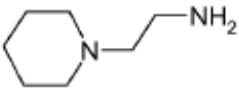
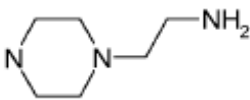
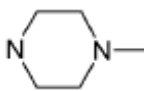
Grupo 1:

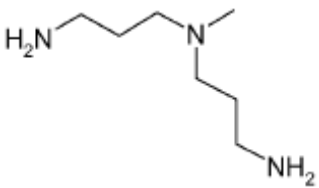
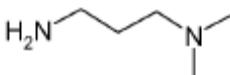
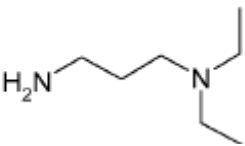
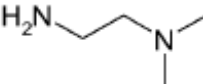
NOMBRE	FÓRMULA
Diaminas con segundos átomos primarios de N	

NOMBRE	FÓRMULA
Etilendiamina	
1,2-propilendiamina	
1,3-propilendiamina	
Butilendiaminas isoméricas, como por ejemplo	
1,5-pentilendiamina	
Pentanodiaminas isoméricas, como por ejemplo	
Hexanodiaminas isoméricas, como por ejemplo	
Heptanodiaminas isoméricas, como por ejemplo	
Di- y poliaminas con segundos átomos de N secundarios	
Dietilentriamina (DETA)	
Dipropilentriamina (DPTA), 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina)	
Trietilentetraamina (TETA)	
Tetraetilenpentaamina (TEPA)	
Pentaetilenhexaamina	

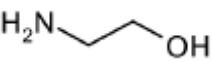
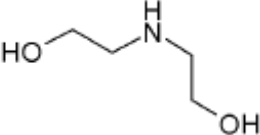
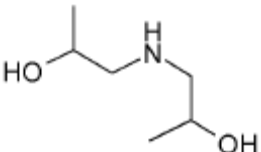
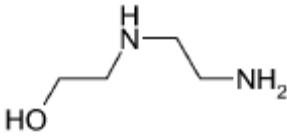
NOMBRE	FÓRMULA
N-Metil-3-amino-1-propilamina	
Bishexametilentriamina	
Aromáticas	
Diaminobenzoles, como por ejemplo	
Diaminopiridinas, como por ejemplo	

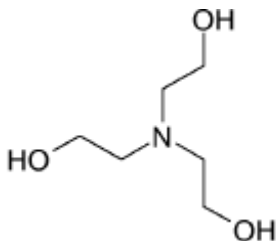
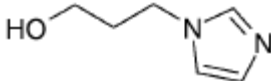
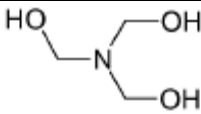
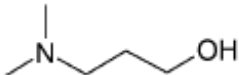
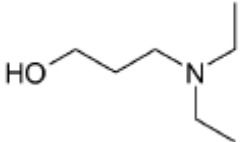
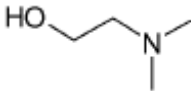
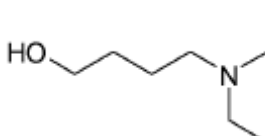
Grupo 2:

NOMBRE	FÓRMULA
Heterociclos	
1-(3-aminopropil)imidazol	
4-(3-aminopropil)-morfolina	
1-(2-aminoetilpiperidina)	
2-(1-piperazinil)etilamina (AEP)	
N-metilpiperazina	
Aminas con segundos átomos de N terciarios	

NOMBRE	FÓRMULA
3,3-diamino-N-metildipropilamina	
3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA)	
N,N-dietilaminopropilamina	
N,N-dimetilaminoetilamina	

Grupo 3:

NOMBRE	FÓRMULA
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
Dietanolamina	
Diisopropanolamina	
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	

NOMBRE	FÓRMULA
Trietanolamina, (2,2',2''-Nitrilotrietanol)	
1-(3-Hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroximetil)amina	
3-Dimetilamino-1-propanol	
3-Dimetilamino-1-propanol	
2-Dimetilamino-1-etanol	
4-Dietilamino-1-butanol	

La reacción de los compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo con el compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado puede ocurrir bajo condiciones térmicas controladas, de modo que esencialmente no ocurra reacción de condensación. En particular es de observar entonces que no ocurra formación de agua de reacción. En particular, una reacción así ocurre a una temperatura en el intervalo de 10 a 80, en particular 20 a 60 o 30 a 50 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10,1 a 202,7 kPas de presión, pero en particular aproximadamente a presión normal. Por ejemplo es conveniente una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno.

En particular la reacción puede ocurrir también bajo temperaturas elevadas, que promueven una condensación, por ejemplo en el intervalo de 90 a 100 °C o 100 a 170 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10,1 a 202,7 kPas de presión, pero en particular aproximadamente a presión normal.

Los reactivos están presentes en particular en cantidades aproximadamente equimolares, dado el caso es deseable un pequeño exceso molar, por ejemplo 0,05 a 0,5 veces, como por ejemplo 0,1 a 0,3 veces, del compuesto de ácido policarboxílico. En caso de ser necesario, los reactivos pueden estar presentes en un disolvente orgánico alifático o aromático inerte adecuado o una mezcla de ellos. Son ejemplos típicos por ejemplo disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. El disolvente puede servir también por ejemplo para eliminar de la mezcla de reacción el agua de condensación, como azeótropo. En particular, sin embargo las reacciones son

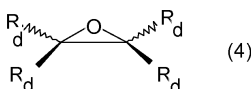
ejecutadas sin disolvente.

Teóricamente, el producto de reacción así formado puede ser purificado adicionalmente o el disolvente puede ser eliminado. Sin embargo, usualmente esto no es mandatorio de modo que el producto de reacción puede ser transformado sin purificación adicional en la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

- 5 Se menciona de manera particular el producto de condensación de anhídrido poliisobutilensuccínico (Glissopal® SA de la compañía BASF preparado de manera conocida a partir de poliisobuteno (Mn 1.000) y anhídrido maleico) y N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (CAS 109-55-7), véase el ejemplo de preparación 1 del documento WO 2013/000997.

A4) Agente de cuaternización:

- 10 En otra forma particular de realización, la cuaternización del por lo menos un átomo terciario de nitrógeno que puede ser cuaternizado ocurre con por lo menos un agente de cuaternización elegido de entre epóxidos, en particular hidrocarbilo-epóxidos.



- 15 en la que los radicales R_d allí presentes son iguales o diferentes y representan H o un radical hidrocarbilo, en los que el radical hidrocarbilo exhibe al menos 1 a 10 átomos de carbono. En particular, estos radicales son alifáticos o aromáticos, como por ejemplo radicales alquilo C_{1-10} lineales o ramificados o radicales aromáticos, como fenilo o alquilfenilo C_{1-4} .

- 20 Como hidrocarbilo-epóxidos son adecuados por ejemplo óxidos de alquileo alifáticos y aromáticos, como en particular óxidos de alquileo C_{2-12} , como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1,2-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-penteno, óxido de 1,2-deceno, óxido de 1,2-dodeceno u óxido de 4-metil-1,2-penteno; así como óxidos de etileno sustituidos con aromáticos, como dado el caso óxido de estireno sustituido, en particular óxido de estireno o óxido de 4-metil-estireno.

- 25 En el caso del uso de epóxidos como agentes de cuaternización, éstos se usan en presencia de ácidos libres, en particular en presencia de ácidos protónicos libres insaturados sustituidos con hidrocarbilo, en particular saturados, dado el caso sustituidos, en particular no sustituidos, como sobre todo ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, en particular ácidos dicarboxílicos C_3-C_{28} o C_3-C_{12} sustituidos con hidrocarbilo, en particular ácidos dicarboxílicos C_3-C_6 saturados, no sustituidos.

- 30 Al respecto, son ácidos dicarboxílicos adecuados los ácidos saturados, como ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, undecanodioico y dodecanodioico o ácidos de alto peso molecular, como tetra-, hexa- u octadecanodioico sustituidos, como ácido málico, ácido α -cetoglutárico, ácido oxalacético; ácido glutámico; ácido asparagínico; y ácidos insaturados, como ácido maleico y ácido fumárico; como en particular ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico y pimélico.

- 35 Además son adecuados ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo ácido ftálico.

En caso de ser necesario o deseable, pueden usarse también ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, en su forma anhidra. Para la cuaternización, la apertura del anillo del anhídrido es causada entonces mediante adición de agua.

Otras modificaciones para los ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo:

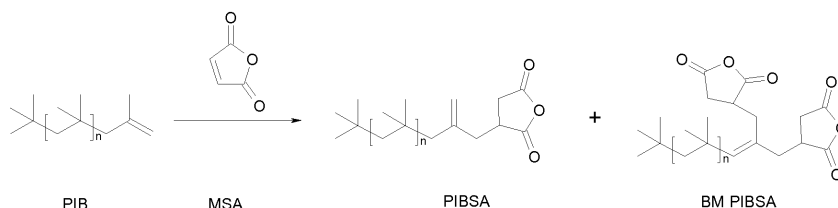
- 40 Los ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo pueden ser preparados mediante hidrólisis de los correspondientes anhídridos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo de manera en principio conocida, como se describe por ejemplo en DE 2443537. La hidrólisis es ejecutada preferiblemente con cantidades de agua estequiométricas a temperaturas de 50 a 150 °C, aunque también puede usarse un exceso de agua. La hidrólisis puede ser ejecutada sin disolvente o en presencia de un disolvente inerte. Son ejemplos típicos por ejemplo disolventes de la serie Solvesso, tolueno, xileno o hidrocarburos saturados de cadena recta o ramificada como parafinas o naftenos. El disolvente puede ser eliminado después de la hidrólisis, aunque preferiblemente permanece y es usado como disolvente o codisolvente para la subsiguiente cuaternización.

Los anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos con hidrocarbilo preferidos son anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, como son distribuidos por ejemplo por la compañía Pentagon: anhídrido n- dodecenil succínico

CAS 19780-11-1, anhídrido n-octadecenilsuccínico CAS. 28777-98-2, anhídrido i-octadecenilsuccínico CAS. 28777-98-2, anhídrido i-hexadecenilsuccínico/i-octadecenilsuccínico CAS 32072-96-1 & 28777-98-2, anhídrido n-octenilsuccínico CAS 26680-54-6, anhídrido tetrapropenilsuccínico CAS. 26544-38-7.

Además se prefiere el anhídrido poliisobutensuccínico (PIBSA). La preparación de PIBSA a partir de poliisobuteno (PIB) y anhídrido maleico (MSA) es conocida en principio y conduce a una mezcla de PIBSA y PIBSA bismaleinizado (BM PIBSA, por favor véase esquema 1 abajo), el cual en general no es purificado, sino que se procesa posteriormente como tal. La relación mutua de los dos componentes puede ser indicada como grado de bismaleinización (BMG). El BMG es conocido en principio (véase US 5,883,196) y se determina como se describe en US 5,883,196.

Esquema 1



En particular se prefieren PIBSA con un grado de bismaleinización de hasta 30, preferiblemente hasta 25 y de modo particular preferiblemente hasta 20%. Por regla general, el grado de bismaleinización es por lo menos 2, preferiblemente por lo menos 5 y de modo particular preferiblemente por lo menos 10%. Por ejemplo en US 5,883,196 se describe la preparación focalizada. Para la preparación es adecuado en particular PIB (HR-PIB) altamente reactivo con Mn en el intervalo de 500 a 3.000, por ejemplo 550 a 2.500, 800 a 1200 o 900 a 1.100. Al respecto, Mn es determinado por medio de GPC como se describe en US 5,883,196. PIBSA particularmente preferido preparado a partir de HR-PIB (Mn = 1.000) tiene números de saponificación de 85-95 mg KOH/g.

Un ejemplo no limitante para un PIBSA particularmente adecuado es Glissopal® SA F de la compañía BASF preparado a partir de HR-PIB (Mn = 1.000) con un grado de bismaleinización de 15% y un número de saponificación de 90 mg KOH/g.

También es imaginable, aunque menos preferido que, en vez de reaccionar con agua, los anhídridos de ácido dicarboxílico sustituidos con hidrocarbilo mencionados anteriormente, reaccionen con un alcohol, preferiblemente un monoalcohol, de modo particular preferiblemente un alcanol, o una amina hasta dar el correspondiente monoéster o monoamida de ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo. Al respecto, es importante que para una reacción así, permanezca una función ácido en la molécula.

Si la cuaternización es ejecutada en presencia de un alcohol, entonces para una reacción así del anhídrido de ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo se usa preferiblemente el mismo alcohol usado como disolvente en la cuaternización, por consiguiente preferiblemente 2-etilhexanol o 2-propilheptanol, así como butildiglicol, butilglicol, metoxipropoxipropanol o butoxidipropanol.

Una alcoholisis así es ejecutada preferiblemente con cantidades estequiométricas de alcohol o amina a temperaturas de 50 a 150°C, aunque puede usarse también un exceso de alcohol o amina, preferiblemente alcohol. Este permanece entonces convenientemente en la mezcla de reacción y sirve en la subsiguiente cuaternización como disolvente.

A5) Preparación de aditivos de acuerdo con la invención:

a) Cuaternización

La cuaternización con un epóxido de la fórmula (4) ocurre básicamente siguiendo procedimientos conocidos. Si la temperatura de ebullición de un componente de la mezcla de reacción, en particular del epóxido, a presión normal está por encima de la temperatura de reacción, la reacción es ejecutada convenientemente en un autoclave.

Por ejemplo en un autoclave, a una solución de la amina terciaria se añade el ácido dicarboxílico orgánico sustituido con hidrocarbilo (como por ejemplo ácido poliisobutensuccínico) en las cantidades aproximadamente estequiométricas. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario que puede ser cuaternizado puede usarse por ejemplo 0,1 a 2,0, 0,2 a 1,5, o 0,5 a 1,25 equivalentes de ácido dicarboxílico. En particular se usan sin embargo cantidades molares aproximadamente cercanas del ácido dicarboxílico. A continuación se purga suficientemente

con N₂, y se ajusta una presión previa adecuada y se dosifica el epóxido (por ejemplo óxido de propileno) en las cantidades estequiométricas necesarias, a una temperatura entre 20 °C y 180 °C. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario que puede ser cuaternizado puede usarse por ejemplo 0,1 a 4,0, 0,2 a 3, o 0,5 a 2 equivalentes de epóxido. En particular, para cuaternizar completamente el grupo amino terciario, se usan sin embargo aproximadamente 1 a 2 equivalentes de epóxido en relación a la amina terciaria. En particular puede colocarse un exceso molar de óxido de alquileo, con lo cual se esterifica parcial o completamente el grupo carboxilo libre del ácido dicarboxílico. A continuación se realiza agitación adicional por el intervalo de tiempo adecuadamente largo de unos pocos minutos a aproximadamente 24 horas, como por ejemplo aproximadamente 10 h a una temperatura entre 20 °C y 180 °C (por ejemplo 50 °C), se enfría, por ejemplo a aproximadamente 20 a 50 °C, se purga con N₂ y se drena el reactor.

Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10 a 2.000 kPas, como por ejemplo 100 a 1.000 kPas o 150 a 500 kPas de presión. La reacción puede ocurrir también sin embargo a presión normal. En particular es conveniente una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno.

En caso de ser necesario, para la cuaternización los reactivos pueden colocarse previamente en un disolvente orgánico alifático o aromático inerte adecuado o en una mezcla de ellos. Son ejemplos típicos por ejemplo disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno o 2-etilhexanol, o 2-propilheptanol, así como butildiglicol, butilglicol, metoxipropoxipropanol, butoxidipropanol o hidrocarburos saturados de cadena recta o ramificada, como parafinas o naftenos. Sin embargo, la cuaternización puede ser ejecutada también en ausencia de disolvente.

La cuaternización puede ser ejecutada en presencia de un disolvente prótico, dado el caso también en combinación con un disolvente alifático o aromático. Los disolventes próticos adecuados tienen en particular una constante dieléctrica (a 20 °C) mayor a 7. El disolvente prótico puede contener uno o varios grupos OH y puede ser también agua. Los disolventes adecuados pueden ser también alcoholes, glicoles y glicoléteres. En particular pueden ser disolventes próticos adecuados aquellos mencionados en el documento WO 2010132259. En particular, son disolventes adecuados metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, todos los isómeros de butanol, todos los isómeros de pentanol, todos los isómeros de hexanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, así como mezclas de diferentes alcoholes. La presencia de un disolvente prótico puede influir positivamente en el rendimiento y la velocidad de reacción de la cuaternización.

b) Procesamiento de la mezcla de reacción

Teóricamente, el producto de reacción así formado puede ser purificado adicionalmente o puede eliminarse el disolvente. Dado el caso puede eliminarse el exceso de reactivo, como por ejemplo exceso de epóxido. Esto puede suceder por ejemplo mediante incorporación de nitrógeno a presión normal o bajo presión reducida. Para mejorar la capacidad del producto para ser procesado adicionalmente, también puede añadirse disolvente después de la reacción, como por ejemplo disolventes de la serie Solvesso, 2-etilhexanol, o un disolvente esencialmente alifático. Sin embargo, esto no es necesariamente mandatorio, de modo que el producto de reacción puede ser usado como aditivo sin purificación adicional, dado el caso después de mezclarlo con otros componentes aditivos (véase abajo).

Representa una forma preferida de realización de la presente invención, que los compuestos de amonio cuaternizados exhiben una pérdida de peso en un análisis termogravimétrico (TGA) a 350 °C de menos de 50 % en peso, como por ejemplo menos de 40, menos de 35, menos de 30, menos de 20 o menos de 15, como por ejemplo hasta 0 a 5 % en peso de pérdida de peso.

Para ello, un análisis termogravimétrico (TGA) es ejecutado de manera correspondiente al estándar ISO-4154. En detalle, en la prueba se ejecuta un paso de 50 ° a 900 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C por minuto bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de flujo de 60 mL por minuto.

B) Otros componentes aditivos

El combustible al que se ha añadido aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es un combustible Otto o en particular un combustible destilado medio, sobre todo un combustible diésel.

El combustible puede contener otros aditivos comunes para el mejoramiento de la eficacia y/o reducción del desgaste.

En el caso de combustibles diésel están en primera línea los aditivos comunes de detergencia, aceites soporte, mejoradores de fluidez en frío, mejoradores de capacidad lubricante (*Lubricity Improver*), inhibidores de corrosión, desemulsificantes, agentes para retirar el agua, antiespumantes, mejoradores del número de cetano, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

En el caso de combustibles Otto estos son sobre todo mejoradores de la capacidad lubricante (modificadores de fricción), inhibidores de corrosión, desemulsificantes, agentes para retirar el agua, antiespumantes, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

5 En los siguientes párrafos se listan ejemplos típicos de coaditivos adecuados:

B1) Aditivos de detergencia

Preferiblemente los aditivos corrientes de detergencia son sustancias anfífilas, que poseen por lo menos un radical hidrocarburo hidrófobo con peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000 y por lo menos una agrupación polar que es elegida de entre:

10 (Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

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

(Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

15 (Dd) grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;

(De) grupos ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;

(Df) agrupaciones polioxisilqueno- C_{2-} a C_4 , que tienen grupos terminales hidroxilo, mono- o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o tienen grupos terminales carbamato;

(Dg) grupos éster de ácidos carboxílicos;

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

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

El radical hidrocarburo hidrófobo en los aditivos de detergencia anteriores, que cuidan de la suficiente solubilidad en el combustible, tienen un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000, preferiblemente de 113 a 10.000, de modo particular preferiblemente de 300 a 5.000, con fuerte preferencia de 300 a 3.000, con más fuerte preferencia de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, sobre todo de 800 a 1.500. Como radicales hidrocarburo hidrófobos típicos, se consideran en particular compuestos con los radicales polares en particular polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un peso molecular numérico medio M_n de preferiblemente en cada caso 300 a 5.000, de modo particular preferiblemente 300 a 3.000, con fuerte preferencia 500 a 2.500, con más fuerte preferencia 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500.

30 Como ejemplos de los grupos anteriores de aditivos de detergencia se mencionan los siguientes:

Son aditivos que contienen grupos (Da) mono- o poliamino preferiblemente polialqueno mono- o polialqueno poliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivos (es decir con enlaces dobles predominantemente terminales) o convencionales (es decir con enlaces dobles predominantemente ubicados en el centro) con $M_n = 300$ a 5.000, de modo particular preferiblemente 500 a 2.500 y en particular 700 a 2.500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que pueden ser preparados a partir del poliisobuteno que puede contener hasta 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación e introducción reductora de amina con amoníaco, monoaminas o poliaminas como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina, son conocidos en particular a partir del documento EP-A 244 616. Si para la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles ubicados predominantemente en el centro (en su mayoría en las posiciones β y γ), se suministra la ruta de preparación mediante cloración y subsiguiente introducción de grupo amino o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono hasta el compuesto carbonílico o carboxílico y subsiguiente introducción de grupo amino bajo condiciones reductoras (hidrogenantes). Para la introducción de grupo amino pueden usarse aquí aminas, como por ejemplo amoníaco, monoaminas o las poliaminas mencionadas anteriormente. En particular en el documento WO-A 94/24231 se describen los correspondientes aditivos a base de polipropeno.

Otros aditivos que contienen grupos (Da) monoamino particulares son los producto de hidrogenación del producto de reacción de poliisobutenos con un grado medio de polimerización $P = 5$ a 100 con óxidos nítricos o mezclas de óxido nítricos y oxígeno, como se describen en particular en el documento WO-A 97/03946.

Otros aditivos que contienen grupos (Da) monoamino particulares son los compuestos obtenibles de epóxidos de poliisobuteno mediante reacción con aminas y subsiguiente deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, como se describe en particular en el documento DE-A 196 20 262.

Los aditivos que contienen grupos (Db) nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo son preferiblemente productos de reacción de poliisobutenos de grado medio de polimerización $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos nítricos o mezclas de óxidos nítricos y oxígeno, como se describen en particular en el documento WO-A96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Estos productos de reacción representan por regla general mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α,β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno). Son aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos (Dc) mono- o poliamino, en particular productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles de poliisobuteno que exhibe enlaces dobles ubicados preferiblemente de manera terminal, con $M_n = 300$ a 5.000 con amoníaco, mono- o poliaminas, como se describen en particular en el documento EP-A 476 485.

Son aditivos que contienen grupos (Dd) carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, preferiblemente copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} con anhídrido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo reaccionan total o parcialmente hasta las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y un residuo remanente de los grupos carboxilo reacciona con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular a partir del documento EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste del asiento de las válvulas y pueden, como se describe en el documento WO-A 87/01126, ser usados de manera ventajosa en combinación con detergentes corrientes de combustible como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

Aditivos que contienen grupos (De) ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, son preferiblemente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de un alquiléster de ácido sulfosuccínico, como se describe en particular en el documento EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste de asiento de las válvulas y pueden ser usados ventajosamente en combinación con detergentes corrientes para combustible como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

Son aditivos que contienen agrupaciones (Df), polioxi-alquilenos C_2 - C_4 , preferiblemente poliéter o polieteraminas, que son obtenibles por reacción de alcoholes C_2 a C_{60} , alcanodiolos C_6 a C_{30} , mono- o di- alquil C_2 a C_{30} aminas, alquil C_1 a C_{30} ciclohexanoles o alquil C_1 a C_{30} fenoles con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante subsiguiente introducción reductora de grupo amino con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos son descritos en particular en el documento 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 aceites de soporte. Son ejemplos típicos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Son aditivos que contienen grupos (Dg) éster de ácido carboxílico, preferiblemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcoholes o polioles de cadena larga, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm^2/s a 100 °C, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o -polioles son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Son representantes típicos de los ésteres los adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitados de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y de iso-tridecanol. Tales productos tienen también propiedades de aceite de soporte.

Son aditivos que contienen agrupaciones (Dh) derivadas de anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido, preferiblemente los correspondientes derivados de anhídrido succínico sustituidos con alquilo o alquenilo y en particular los correspondientes derivados de anhídrido poliisobutenilsuccínico, que son obtenibles por reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n =$ preferiblemente 300 a 5.000, de modo particular preferiblemente 300 a 3.000, con fuerte preferencia 500 a 2.500, con más fuerte preferencia 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500, con anhídrido maleico sobre ruta térmica en una reacción eno o mediante el poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son por ejemplo grupos ácido carboxílico, amidas de monoaminas, amidas de di- o poliaminas, que aparte de la función amido exhiben aún grupos amino libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una función amido, carboximidias con monoaminas, carboximidias con di- o poliaminas, que aparte de la función imido exhiben aún grupos amino libres, o dimidas, que se forman por reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácidos succínico. Por la presencia de agrupaciones D(h) imido se usa el otro aditivo de detergencia en el sentido de la presente invención, sin embargo sólo hasta máximo 100 % de la cantidad en peso de compuestos con estructura de betaína. Tales aditivos de combustible son conocidos en general y se describen por ejemplo en los documentos (1) y (2). Se prefieren los productos de reacción de ácido succínico sustituido con alquilo o alquenilo o derivados de ellos, con aminas y de modo particular se prefieren los productos de reacción de ácidos

succínicos sustituidos con poliisobutenilo o derivados de ellos, con aminas. Son de particular interés los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminas) como en particular etilendiamin, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina y hexaetilenheptaamina, que exhiben una estructura imido.

- 5 Son aditivos que contienen agrupaciones (Di) generadas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas, preferiblemente productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden provenir de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5.000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" son descritas en particular en el documento EP-A 831 141.

Al combustible pueden añadirse uno o varios de los mencionados aditivos de detergencia, en tal cantidad que la rata de dosificación de estos aditivos de detergencia es preferiblemente 25 a 2.500 ppm en peso, en particular 75 a 1.500 ppm en peso, sobre todo 150 a 1.000 ppm en peso.

B2) Aceites de soporte

- 15 Los aceites de soporte usados pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Los aceites minerales de soporte adecuados son fracciones que se forman en el procesamiento del petróleo, como base lubricante pesada o aceites base con viscosidades como por ejemplo de las clases SN 500 a 2.000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcohalcanoles. Así mismo es adecuada una fracción conocida como "aceite de hidrorruptura" y que surge en la refinación de petróleo (corte de destilado al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, obtenible de petróleo que se ha hidrogenado e isomerizado así como desparafinado catalíticamente bajo alta presión). Así mismo son adecuadas mezclas de los aceites minerales de soporte mencionados anteriormente.

- 25 Son ejemplos de aceites sintéticos de soporte adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas o poliolefinas internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenoles, polieteraminas iniciadas con alquilfenoles y ésteres de ácidos carboxílicos de alcanoles de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas adecuada los polimerizados de olefina con $M_n = 400$ a 1.800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

- 30 Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferiblemente compuestos que contienen agrupaciones polioxialquilenos C_2 - a C_4 , que son obtenibles por reacción de alcanoles C_2 a C_{60} , alcanodioles 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 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante subsiguiente introducción reductora del grupo amino con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos son descritos en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416. Por ejemplo, como polieteraminas pueden usarse polióxido de alquilenos C_2 a C_6 aminas o derivados funcionales de ellas. Son ejemplos típicos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

- 40 Son ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos de alcanoles de cadena larga en particular ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles o polioles de cadena larga, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o polioles son adecuados 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 trimelitados de isooctanol, isononanol, isodecanol y de isotridecanol, por ejemplo di-(n- o isotridecil)ftalato.

- 45 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 se describen otros sistemas adecuados de aceite de soporte.

- 50 Son ejemplos de aceites de soporte sintéticos particularmente adecuados los poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, preferiblemente aproximadamente 5 a 30, de modo particular preferiblemente 10 a 30 y en particular 15 a 30 unidades de óxido de alquilenos C_3 a C_6 , por ejemplo unidades de óxido de propileno, de óxido de n-butileno y óxido de isobutileno o mezclas de ellos, por molécula de alcohol. Ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados son alcanoles de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, en los que el radical alquilo de cadena larga representa en particular un radical alquilo C_6 a C_{18} de cadena recta o ramificada. Como ejemplos particulares se mencionan tridecanol y nonilfenol. Son poliéteres iniciados con alcohol particularmente preferidos, los productos de reacción (productos de polieterificación) de alcoholes C_6 a C_{18}

monovalentes alifáticos con óxidos de alquileo con C₃ a C₆. Son ejemplos de alcoholes C₆-C₁₈ monovalentes alifáticos, hexanol, heptanol, octanol, 2-etil-hexanol, nonilalcohol, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros de constitución y posición. Los alcoholes pueden ser usados tanto en forma de isómeros puros como también en forma de mezclas técnicas. Un alcohol particularmente preferido es tridecanol. Son ejemplos de óxidos de alquileo C₃ a C₆ óxidos de propileno, como óxido de 1,2-propileno, óxidos de butileno, como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. De modo particular se prefieren aquí óxidos de alquileo C₃ a C₄, es decir óxidos de propileno como óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. En especial se usa óxido de butileno.

Otros aceites soporte sintéticos adecuados son los alquilfenoles alcoxilados, como se describen por ejemplo en el documento DE-A 10 102 913.

Son aceites de soporte particulares los aceites de soporte sintéticos, en los que se prefieren de modo particular los poliéteres iniciados con alcohol descritos anteriormente.

El aceite de soporte o bien la mezcla de diferentes aceites de soporte es añadido al combustible en una cantidad de preferiblemente 1 a 1.000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejorador de la fluidez en frío

Son mejoradores adecuados de la fluidez en frío, en principio todos los compuestos orgánicos que están en capacidad de mejorar el comportamiento de fluidez en frío, de combustibles de destilado medio o bien combustibles diésel. De modo conveniente, tienen que exhibir una suficiente solubilidad en aceite. En particular entran aquí en consideración los mejoradores de fluidez en frío usados comúnmente en destilados medios de origen fósil, por consiguiente en combustibles diésel minerales corrientes ("mejoradores de flujo de destilado medio", "MDFI"). Sin embargo, pueden usarse también compuestos orgánicos, que en el uso en combustibles diésel comunes exhiben parcial o predominantemente las propiedades de un aditivo contra la decantación de cera ("WASA"). También pueden actuar parcialmente o predominantemente como formadores de núcleo. Sin embargo pueden usarse también mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como formadores de núcleo.

Normalmente, el mejorador de fluidez en frío es elegido de entre:

(K1) copolímeros de una olefina C₂ a C₄₀ con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;

(K2) polímeros de peine;

(K3) polioxialquilenos;

(K4) compuestos polares de nitrógeno;

(K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados; y

(K6) ésteres de ácido poli(met)acrílico.

Pueden usarse tanto mezclas de diferentes representantes de una de las respectivas clases (K1) a (K6), como también mezclas de representantes de las diferentes clases (K1) a (K6).

Son monómeros de olefina C₂ a C₄₀ 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, preferiblemente con 1 o 2, en particular con un enlace doble carbono-carbono. En este último caso mencionado, el doble enlace carbono-carbono puede estar dispuesto tanto terminal (α -olefina) como también internamente. Sin embargo, se prefieren α -olefinas, de modo particular preferiblemente α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-Penteno, 1-hexeno y sobre todo etileno.

Para los copolímeros de la clase (K1) el al menos otro monómero etilénicamente insaturado es elegido preferiblemente de entre alquencilésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

Si otras olefinas están copolimerizadas, estas tienen preferiblemente un mayor peso molecular que el monómero base de olefina C₂ a C₄₀ mencionado anteriormente. Si se usa por ejemplo etileno o propeno como monómero base de olefina, como otras olefinas son adecuadas en particular α -olefinas C₁₀ a C₄₀. En la mayoría de los casos, las otras olefinas están copolimerizadas entonces sólo, cuando se usan también monómeros con funciones éster de ácido carboxílico.

Son ésteres de ácido (met)acrílico adecuados por ejemplo ésteres de 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, tert.-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol así como isómeros estructurales de ellos.

5 Son alquenilésteres de ácidos carboxílicos adecuados por ejemplo alquenilésteres C_2 a C_{14} , por ejemplo los vinil- y propenilésteres de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyos radicales hidrocarburo pueden ser lineales o ramificados. Entre ellos, se prefieren los vinilésteres. Entre los ácidos carboxílicos con radical hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α respecto al grupo carboxilo, en los que el átomo de carbono α es de modo particular preferiblemente terciario, es decir el ácido

10 carboxílico es un denominado ácido neocarboxílico. Sin embargo, preferiblemente el radical hidrocarburo del ácido carboxílico es lineal.

Son ejemplos de alquenilésteres de ácido carboxílico adecuados vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato, vinil-2-etilhexanoato, vinilneopentanoato, vinilhexanoato, vinilneononanoato, vinilneodecanoato y los correspondientes propenilésteres, en los que se prefieren los vinilésteres. Un alqueniléster de ácido carboxílico particularmente

15 preferido es vinilacetato; son copolímeros típicos resultantes del grupo (K1) los copolímeros de etileno-vinilacetato usados más frecuentemente ("EVA").

En el documento WO 99/29748 se describen copolímeros de etileno-vinilacetato que pueden ser usados de manera ventajosa, y su preparación.

20 Como copolímeros de la clase (K1) son adecuados también aquellos que contienen copolimerizados dos o más alquenilésteres de ácido carboxílico, diferentes uno de otro, en los que éstos se diferencian en la función alqueno y/o en el grupo ácido carboxílico. Así mismo son adecuados copolímeros que, aparte del/los alqueniléster(es) de ácido carboxílico contienen al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico.

También son adecuados como copolímeros de la clase (K1) terpolímeros de una α -olefina C_2 a C_{40} , un alquiléster C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado con 3 a 15 átomos de carbono y un alqueniléster C_2 a C_{14} de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono. En el documento WO 2005/054314 se describen tales terpolímeros. Un terpolímero típico así está constituido por etileno, 2-etilhexiléster de ácido acrílico y vinilacetato.

25

El al menos uno o los otros monómeros etilénicamente insaturados están copolimerizados en los copolímeros de la clase en (K1) en una cantidad preferiblemente de 1 a 50 % en peso, en particular de 10 a 45 % en peso y sobre todo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad del copolímero. La fracción principal en peso de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (K1) proviene con ello por regla general de las olefinas base C_2 a C_{40} .

30

Los copolímeros de la clase (K1) exhiben preferiblemente un peso molecular numérico medio M_n de 1.000 a 20.000, de modo particular preferiblemente de 1.000 a 10.000 y en particular de 1.000 a 8.000.

35 Los polímeros de peine típicos del componente (K2) son obtenibles por ejemplo mediante la copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo con una α -olefina o un éster insaturado como vinilacetato, y subsiguiente esterificación de la función anhídrido o ácido con un alcohol con al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros de peine adecuados son copolímeros de α -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o

40 copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. También pueden ser polímeros adecuados de peine los polifumaratos o polimaleinatos. Además, los homo- y copolímeros de viniléteres son polímeros de peine adecuados. Como componentes de la clase (K2) son polímeros de peine adecuados también por ejemplo aquellos que se describen 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)".

45 También son adecuadas mezclas de polímeros de peine.

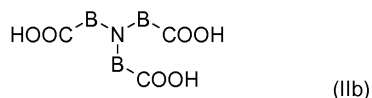
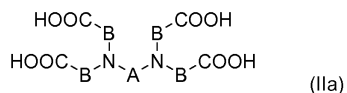
Como componentes de la clase (K3) son polioxialquilenos adecuados por ejemplo ésteres de poli-oxialquileno, éteres de polioxialquileno, polioxialquilenesteréteres mixtos y mezclas de ellos. Preferiblemente éstos compuestos de polioxialquileno contienen al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileno con un peso molecular numérico medio de hasta

50 5.000. Tales compuestos de polioxialquileno son descritos por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455. Los compuestos particulares de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular numérico medio de 100 a 5.000. Además, son adecuados polioxialquilenmono- y -diésteres de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono como ácido esteárico o ácido behénico.

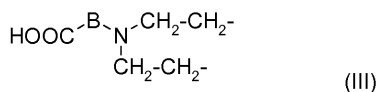
Como componentes de la clase (K4), los compuestos de nitrógeno polares adecuados pueden ser tanto de naturaleza iónica como también no iónica y poseen preferiblemente al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general $>NR^7$, en la que R^7 representa un radical hidrocarburo C_8 a C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno pueden estar presentes también cuaternizados, es decir en forma catiónica. Son ejemplos de tales compuestos de nitrógeno las sales de amonio y/o amidas, que son obtenibles mediante la reacción de al menos una amina sustituida con al menos un radical hidrocarburo, con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxilo o bien con un derivado adecuado de ellos. Preferiblemente las aminas contienen al menos un radical alquilo C_8 a C_{40} lineal. Para la preparación de los mencionados compuestos polares de nitrógeno, son aminas primarias adecuadas por ejemplo octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores, para ello son aminas secundarias adecuadas por ejemplo dioctadecilamina y metilbehenilamina. Para ello son adecuadas también mezclas de aminas, en particular mezclas de aminas disponibles a escala industrial, como aminas grasas o aminas hidrogenadas de talol, como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Para la reacción, son ácidos adecuados por ejemplo ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con radicales hidrocarburo de cadena larga.

En particular, el componente de la clase (K4) es un producto oleosoluble de reacción de por lo menos un ácido poli(C_2 a C_{20} carboxílico) que exhibe grupo amino terciario, con aminas primarias o secundarias. Los ácidos poli(C_2 a C_{20} -carboxílicos) que exhiben por lo menos un grupo amino terciario, que son base de este producto de reacción contienen preferiblemente por lo menos 3 grupos carboxilo, en particular 3 a 12, sobre todo 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos exhiben preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están enlazadas de manera adecuada a los ácidos policarboxílicos, principalmente mediante uno o varios átomos de carbono y/o de nitrógeno. Preferiblemente están unidas a átomos terciarios de nitrógeno, que en el caso de varios átomos de nitrógeno están unidos a las cadenas de hidrocarburo.

Preferiblemente el componente de la clase (K4) es un producto oleosoluble de reacción a base de por lo menos un ácido poli(C_2 a C_{20} carboxílico) que exhibe un grupo amino terciario, de las fórmulas generales IIa o IIb



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



y la variable B denomina un grupo alquileo C_1 a C_{19} . Los compuestos de las fórmulas generales IIa y IIb exhiben en particular las propiedades de un WASA.

Además, el producto oleosoluble de reacción preferido del componente (K4), en particular el de las fórmulas generales IIa o IIb, es una amida, una sal de amonio de amida o una sal de amonio, en las cuales ninguno, uno o varios grupos ácido carboxílico están transformados en grupos amido.

Son grupos alquileo C_2 a C_6 de cadena recta o ramificada de la variable 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. Preferiblemente la variable A comprende 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

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

Las aminas primarias y secundarias como asociados de reacción para los ácidos policarboxílicos para la formación del componente (K4) son comúnmente monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas

aminas primarias y secundarias pueden ser elegidas de entre una multiplicidad de aminas, que portan radicales hidrocarburo, dado el caso unidos mutuamente.

Usualmente estas aminas que son base de los productos oleosolubles de reacción del componente (K4) son aminas secundarias y exhiben la fórmula general $\text{HN}(\text{R}^8)_2$, en la cual las dos variables R^8 significan independientemente una de otra en cada caso radicales alquilo C_{10} a C_{30} de cadena recta o ramificada, en particular radicales alquilo C_{14} a C_{24} . Estos radicales alquilo de cadena larga son preferiblemente de cadena recta o sólo en pequeño grado ramificada. Por regla general, respecto a su radical alquilo de cadena larga, las mencionadas aminas secundarias se derivan de ácidos grasos de ocurrencia natural o bien de sus derivados. Preferiblemente los dos radicales R^8 son iguales.

Las mencionadas aminas secundarias pueden estar unidas a los ácidos policarboxílicos por medio de estructuras amido o en forma de sales de amonio, también puede sólo una parte estar presente como estructuras amido y otra parte como sales de amonio. Preferiblemente están presentes en forma libre sólo pocos o ninguno grupos ácido. Preferiblemente los productos oleosolubles de reacción del componente (K4) están presentes completamente en forma de la estructura amido.

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

Como otros ejemplos típicos para el componente (K4) se mencionan las sales de N,N-dialquilamonio de 2-N',N'-dialquilamidobenzoatos, por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de anhídrido ftálico y 2 mol de diamina grasa de sebo, en la que esta última puede estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alquenilspirobis lactona con 2 mol de una dialquilamina, por ejemplo diamina grasa de sebo y/o amina grasa de sebo, en la que las dos últimas pueden estar hidrogenadas o no hidrogenadas.

Otros tipos de estructura típica 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 ácidos carboxílicos, como se describen en el documento WO 93/18115.

Como mejoradores de fluidez en frío de los componentes de la clase (K5) son ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados adecuados, por ejemplo las amidas de ácido carboxílico y ésteres de ácido carboxílico oleosolubles de ácido orto-sulfobenzoico, en los cuales la función ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes amonio sustituidos con alquilo, como se describen en el documento EP-A 261 957.

Como mejoradores de fluidez en frío del componente de la clase (K6) son ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados, tanto homo- como también copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico diferentes uno de otro, que se diferencian respecto al alcohol condensado. Dado el caso el copolímero contiene copolimerizado aún otro monómero olefínicamente insaturado, diferente de ellos. El promedio ponderado de peso molecular del polímero es preferiblemente 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferido es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico con alcoholes C_{14} y C_{15} saturados, en los que los grupos ácidos están neutralizados con amina hidrogenada de tall. Por ejemplo en el documento WO 00/44857 se describen ésteres adecuados de ácido poli(met)acrílico.

Al combustible de destilado medio o bien combustible diésel se añade el mejorador de fluidez en frío o bien la mezcla de diferentes mejoradores de fluidez en frío, en una cantidad total de preferiblemente 10 a 5.000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente de 20 a 2.000 ppm en peso, con fuerte preferencia de 50 a 1.000 ppm en peso y en particular de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

B4) Mejoradores de la capacidad lubricante

Los mejoradores adecuados de la capacidad lubricante (mejorador de lubricidad o modificador de fricción) se basan comúnmente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos ácidos grasos de talol, como se describen por ejemplo en el documento WO 98/004656, y glicerimonooleato. También son adecuados como tales mejoradores de capacidad lubricante, los productos de reacción descritos en el documento US 6 743 266 B2 de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas.

B5) Inhibidores de corrosión

Son inhibidores de corrosión adecuados por ejemplo ésteres de ácido succínico, sobre todo con polioles,

derivados de ácidos grasos, por ejemplo ésteres de ácido oleico, ácidos grasos transformados en oligómeros, etanolaminas sustituidas y productos que son distribuidos bajo los nombres comerciales RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Afton Corporation).

B6) Desemulsificantes

- 5 Son desemulsificantes adecuados por ejemplo las sales alcalinas o alcalinotérreas de fenol- y naftalensulfonatos sustituidos con alquilo y las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos, además compuestos neutros como alcoholalcoxilatos, por ejemplo alcoholetoxilatos, fenolalcoxilatos, por ejemplo tert-butilfenoletoxilato o tert-pentilfenoletoxilato, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo también en la forma de copolímero de bloque EO/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.
- 10

B7) Agentes para eliminar el agua

Son agentes adecuados para eliminar el agua por ejemplo condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

- 15 B8) Antiespumantes

Son antiespumantes adecuados por ejemplo polisiloxanos modificados con poliéter, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSILO (Rhone Poulenc).

B9) Mejoradores del número de cetano

- 20 Son mejoradores adecuados del número de cetano por ejemplo nitratos alifáticos como 2-etilhexilnitrato y ciclohexilnitrato así como peróxido es como di-tert-butilperóxido.

B10) Antioxidantes

Son antioxidantes adecuados por ejemplo fenoles sustituidos, como 2,6-di-tert.-butilfenol y 6-di-tert.-butil-3-metilfenol así como fenilendiaminas como N,N'-di-sec.-butil-p-fenilendiamina.

- 25 B11) Desactivadores de metales

Son desactivadores adecuados de metales los derivados de ácido salicílico por ejemplo como N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

B12) Disolventes

- 30 Son adecuados por ejemplo disolventes orgánicos apolares como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "espíritu blanco" y productos que son distribuidos bajo los nombres comerciales SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol. Tales disolventes llegan al combustible diésel usualmente junto con los aditivos y coaditivos mencionados anteriormente, que deben diluir o disolver para una mejor manipulación.

- 35 B13) Sustancias auxiliares contra los depósitos de inyectores

La combinación de los compuestos de acuerdo con la invención con otras sustancias auxiliares contra los depósitos internos y externos en inyectores en motores diésel, representa otra forma preferida de realización.

- 40 Al respecto, pueden ser copolímeros de ácidos carboxílicos que pueden formar polímeros con olefinas, en los que el copolímero contiene al menos un grupo lateral ácido carboxílico libre, o un compuesto de nitrógeno cuaternizado con epóxido en presencia de un copolímero de ácido carboxílico que puede formar polímeros con olefina, en los que el copolímero contiene al menos un grupo lateral ácido carboxílico libre, en los que el ácido carboxílico que puede formar polímeros es un ácido mono- o policarboxílico que puede formar polímeros.

Además pueden ser copolímeros, productos de reacción que contienen copolímero, o una fracción parcial de ellos que contiene copolímero, en los que el copolímero es obtenible mediante

- 45 (1) copolimerización de a) por lo menos un anhídrido de ácido policarboxílico, que puede formar polímeros etilénicamente insaturado con b) por lo menos una olefina que puede formar polímeros;

(2) subsiguiente formación del derivado del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial o completa del

radical anhídrido del copolímero de la etapa (1) con agua, al menos un compuesto con hidroxilo, al menos una amina primaria y/o secundaria; o mezclas de ellos, con formación de un derivado de copolímero que tiene grupos carboxilo; y dado el caso

- 5 (3) cuaternización de un compuesto de nitrógeno (en particular terciario) que puede ser cuaternizado, con un epóxido y el derivado de copolímero de la etapa (2).

Además, pueden ser copolímeros, productos de reacción que contienen copolímeros, o una fracción parcial de ellos que contiene copolímeros, en los que el copolímero es obtenible mediante

(1), polimerización de

a) por lo menos un ácido mono- o policarboxílico que puede formar polímeros, etilénicamente insaturado, con

- 10 b) por lo menos una olefina que puede formar polímeros;

(2) subsiguiente formación del derivado del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial de los radicales carboxilo del copolímero con al menos un compuesto de hidroxilo, al menos una amina primaria o secundaria; o mezclas de ellos, con formación de un derivado de copolímero con contenido reducido de grupos carboxilo libres; y dado el caso

- 15 (3) cuaternización con un epóxido de un compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado y el derivado de copolímero de la etapa (2).

Además, pueden ser copolímeros, productos de reacción que contienen copolímero, o una fracción parcial de ellos que contiene copolímero, en los que el copolímero es obtenible mediante

(1) copolimerización de

- 20 a) por lo menos un ácido mono- o policarboxílico que puede formar polímeros, etilénicamente insaturado, con

b) por lo menos una olefina que puede formar polímeros y dado el caso

(2) cuaternización con un epóxido de un compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado y el producto de hidrólisis de la etapa (1);

tales compuestos de copolímero son descritos por ejemplo en el documento europeo EP número 14152991.7.

- 25 C) Combustibles

El aditivo de acuerdo con la invención es adecuado de manera sobresaliente como adición para el combustible y puede ser usado en principio en cualquier combustible. Provoca una amplia serie de efectos ventajosos en la operación de motores de combustión con combustibles. Preferiblemente el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es usado en combustibles de destilado medio, en particular combustibles diésel.

- 30 Por ello, son objetivo de la presente invención también combustibles, en particular combustibles de destilado medio, con un contenido eficaz de aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención, como adición para alcanzar efectos ventajosos en la operación de motores de combustión, por ejemplo de motores diésel, en particular de motores diésel con inyección directa, sobre todo de motores diésel con sistema de inyección de carril común. Este contenido eficaz (rata de dosificación) está por regla general en 10 a 5.000 ppm en peso, preferiblemente en 20 a 1.500 ppm en peso, en particular en 25 a 1.000 ppm en peso, sobre todo en 30 a 750 ppm en peso, referido en cada caso a la cantidad total de combustible.

- 40 Los combustibles de destilado medio como combustibles diésel o aceites combustibles son preferiblemente refinados de petróleo, que tienen comúnmente un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son usualmente destilados en un 95% hasta 360 °C o también por encima. Sin embargo éstos pueden ser también los denominados "diésel ultrabajos en azufre" o "City Diésel", caracterizado por un punto de 95% de por ejemplo máximo 345 °C y un contenido máximo de azufre de 0,005 % en peso o por un punto de 95% de por ejemplo 285 °C y un contenido máximo de azufre de 0,001 % en peso. Aparte de los combustibles minerales de destilado medio o bien combustibles diésel obtenibles mediante refinación, son adecuados también aquellos, que son obtenibles mediante gasificación de carbón o licuefacción de gas [combustibles "gas a líquido" (GTL)] o mediante licuefacción de biomasa [combustibles "biomasa a líquido" (BTL)]. Son adecuadas también mezclas de los previamente mencionados combustibles de destilado medio o bien combustibles diésel con combustibles regenerativos, como biodiesel o bioetanol. Además son imaginables aceites vegetales hidrogenados (HVO) o aceites usados de cocina (UKO).

Las calidades de aceites combustibles y aceites diésel son establecidas en más detalle por ejemplo en DIN 51603 y EN 590 (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, pp. 617 y siguientes).

El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención puede ser usado, aparte de su empleo en los mencionados combustibles de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, también en mezclas de tales destilados medios con combustibles de biomasa (biodiesel). En el sentido de la presente invención, tales mezclas están incluidas también en el concepto de "combustible de destilado medio". Ellas son comunes en el mercado y contienen usualmente los combustibles de biomasa en cantidades secundarias, normalmente en cantidades de 1 a 30 % en peso, en particular de 3 a 10 % en peso, referidas a la masa total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y combustible de biomasa. Los combustibles de biomasa se basan por regla general en ésteres de ácidos grasos, preferiblemente esencialmente en alquilésteres de ácidos grasos, que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Comúnmente se entiende por alquilésteres los alquilésteres pequeños, en particular alquilésteres C₁ a C₄, que son obtenibles por transesterificación de glicéridos, en particular triglicéridos, provenientes de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, con alcoholes pequeños, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Son alquilésteres pequeños típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que encuentran aplicación como combustibles de biomasa o componentes, por ejemplo metiléster de girasol, metiléster de aceite de palma ("PME"), metiléster de aceite de soja ("SME") y en particular metiléster de aceite de colza ("RME"). Además son imaginables aceites vegetales hidrogenados (HVO) o aceites usados de cocina (UKO).

De modo particular preferiblemente los combustibles de destilado medio o combustibles diésel son aquellos con un bajo contenido de azufre, es decir con un contenido de azufre de menos de 0,05 % en peso, preferiblemente de menos de 0,02 % en peso, en particular de menos de 0,005 % en peso y en especial de menos de 0,001 % en peso de azufre.

Como combustibles Otto entran en consideración todas las composiciones de combustibles Otto comunes en el mercado. Como representante típico debería mencionarse aquí el Eurosuper Grundkraftstoff según EN 228, común en el mercado. Además son también posibles áreas de aplicación para la presente invención, las composiciones de combustible Otto de la especificación según el documento WO 00/47698.

El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es adecuado en particular como aditivo para combustible en composiciones combustibles, en particular en combustibles diésel, para superar los problemas expuestos inicialmente para motores diésel con inyección directa, sobre todo en aquellos con sistema de inyección con carril común.

Son aditivos preferidos en tales combustibles las clases (A) y (C) especiales de compuesto listadas a continuación:

Son aditivos (A) preferidos los compuestos derivados de anhídrido succínico con radicales hidrocarburo de cadena larga, por regla general con 15 a 700, sobre todo 30 a 200 átomos de carbono. Estos compuestos pueden exhibir otros grupos funcionales, que son elegidos preferiblemente de entre grupos hidroxilo, amino, amido y/o imido. Son aditivos preferidos los correspondientes derivados de anhídrido polialquenilsuccínico, los cuales son obtenibles por ejemplo mediante reacción de polialquenos con anhídrido maleico por la ruta térmica o mediante los hidrocarburos clorados. El peso molecular numérico medio de los radicales hidrocarburo de cadena larga está preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 200 a 10.000, de modo particular preferiblemente 400 a 5.000, en particular 600 a 3.000 y en especial 650 a 2.000. Preferiblemente, estos radicales hidrocarburo de cadena larga se derivan de poliisobutenos reactivos convencionales y en particular de los mencionados anteriormente. Como aditivos (A) son de particular interés los derivados de anhídridos polialquenilsuccínicos con amoníaco, monoaminas, poliaminas, monoalcoholes y polioles. Para la preparación del derivado, las poliaminas preferidas comprenden etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, propilendiamina, etc. Los alcoholes adecuados comprenden alcoholes monovalentes, como etanol, alilalcohol, dodecanol y bencilalcohol, alcoholes polivalentes, como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butandiol, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, manitol y sorbitol.

Por ejemplo en los documentos US 3 522 179, US 4 234 435, US 4 849 572, US 4 904 401, US 5 569 644 y US 6 165 235, sobre los cuales se hace aquí referencia en toda extensión, se describen derivados (A) de anhídrido succínico, adecuados como aditivos.

Son aditivos (C) preferidos los productos de adición de Mannich. Tales productos de adición son obtenidos en principio mediante reacción de Mannich de compuestos aromáticos con hidroxilo, en particular fenol y derivados de fenol, con aldehídos y mono- o poliaminas. Se prefieren los productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno, con formaldehído y mono- o poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, dimetilaminopropilamina, etc. Por ejemplo, en los documentos US 5 876 468, EP-A 831

141, EP-A 1 233 990 y EP-A 1 226 188, sobre los cuales se hace aquí referencia en toda extensión, se describen productos adecuados de adición de Mannich y procedimientos para su preparación.

Los aditivos (A) y (C) así como dado el caso otros aditivos mencionados anteriormente, pueden ser usados comúnmente en cada caso en cantidades en cada caso de 0,0001 a 1 % en peso, preferiblemente 0,001 a 0,6 % en peso y en particular 0,0015 a 0,4 % en peso, referidas a la cantidad total de composición de combustible.

Mediante los siguientes ejemplos de realización se describe la invención en más detalle. En particular, los procedimientos de prueba mencionados a continuación son parte de la divulgación oficial del documento y no limitan los ejemplos concretos de realización.

Parte experimental:

A. Procedimientos generales de prueba

Prueba de motores

1. Prueba XUD9 - determinación de la restricción de flujo

La ejecución ocurre según las determinaciones estándar de acuerdo con CEC F-23-1-01.

2. Prueba DW10 -determinación de la pérdida de potencia por depósitos en el inyector en el motor diésel de carril común

2.1. DW10- KC - prueba de conservación de limpieza

La prueba de conservación de limpieza sigue el procedimiento de prueba CEC F-098-08, entrega 5. Al respecto, se usa el mismo arreglo de prueba y tipo de motores (PEUGEOT DW10) que en el procedimiento CEC.

Modificaciones y particularidades:

En los ensayos se usaron inyectores limpios. La duración de la limpieza en el baño de ultrasonido en agua a 60°C + 10% Superdecontamine (Intersciences, Bruselas) fue 4h.

Duraciones de prueba:

La duración de la prueba fue, cuando no se indique de otro modo, 12h sin fases de detención. El ciclo de prueba de una hora representado en la figura 1 del documento CEC F-098-08 fue realizado al respecto por 12 veces.

Determinación de potencia (cuando no se indique de otro modo):

La potencia inicial $P_{0,KC}$ [kW] es calculada a partir del momento de torsión medido 4.000/min carga completa directamente después del inicio de la prueba y calentamiento del motor. La forma de operar está descrita en la entrega 5 del procedimiento de prueba (CEC F-98-08). Al respecto, se usa el mismo arreglo de prueba y tipo de motor PEUGEOT DW10.

La potencia final ($P_{end,KC}$) es determinada en el ciclo número 12 en la etapa 12, (véase tabla, figura 2). También aquí el punto de operación es 4.000/min a carga completa. Se calcula $P_{end,KC}$ [kW] a partir del momento de torsión medido.

La pérdida de potencia en la prueba KC es calculada como sigue:

$$\text{Pérdida de potencia, KC [\%]} = \left(1 - \frac{P_{end,KC}}{P_{0,KC}}\right) * 100$$

2.2. DW10-prueba de ensuciamiento - limpieza -(DU-CU)

La prueba DU-CU sigue el procedimiento de prueba CEC F-098-08 entrega 5. En la entrega 5 del procedimiento de prueba (CEC F-98-08) se describe la forma de proceder. El respecto, se usa el mismo arreglo de prueba y tipo de motor PEUGEOT DW10.

La prueba DU - CU consiste en dos pruebas individuales, que son conducidas consecutivamente. La primera prueba sirve para la formación de depósitos (DU), la segunda sirve para eliminar los depósitos (CU). La pérdida de potencia (*powerloss*) es determinada después de la DU. Después de terminar la ejecución de DU no se opera el motor por al menos 8 horas y se enfría hasta temperatura ambiente. Después de ello se inicia la CU con el combustible CU, sin retirar y limpiar los inyectores. En el caso ideal, en el curso de la prueba CU se reducen los

depósitos y la pérdida de potencia.

Modificaciones y particularidades:

Se incorporaron en el motor inyectores limpios antes de cada prueba DU. La duración de limpieza en el baño de ultrasonido en agua a 60°C + 10% de Superdecontamine (Intersciences, Bruselas) fue de 4h.

5 Duración de la prueba (cuando no se indica de otro modo):

El intervalo de tiempo de la prueba fue 4,28 horas para la DU y 8h o 12h para la CU. El motor fue operado en la prueba DU y CU sin fases de detención.

El ciclo de prueba de una hora representado en la figura 1 de la CEC F-098-08 fue conducido al respecto en cada caso 12 veces.

10 En algunos ensayos DU se aplicó un procedimiento acelerado. Para ello no se usó ciclo de prueba del CEC F-098-08, sino que se operó el motor a 4.000/min carga completa con aumento en la cantidad de Zn (3 ppm en vez de 1 ppm en el procedimiento CEC F-098-08).

Determinación de potencia:

15 Se calcula la potencia inicial $P_{0,du}$ [kW] a partir del momento de torsión medido a 4.000/min carga completa, directamente después del inicio de la prueba y calentamiento del motor. En la entrega 5 del procedimiento de prueba se describe así mismo la forma de proceder.

La potencia final ($P_{end,du}$) es determinada en el ciclo número 12 en la etapa 12, (véase tabla arriba). También aquí el punto de operación es 4.000/min carga completa. Se calcula $P_{end,du}$ [kW] a partir del momento de torsión medido.

20 La pérdida de potencia en la DU es calculada como sigue

$$\text{Pérdida de potencia, du [\%]} = \left(1 - \frac{P_{end,du}}{P_{0,du}} \right) * 100$$

Limpieza

25 La potencia inicial $P_{0,cu}$ [kW] es calculada a partir del momento de torsión medido a 4.000/min carga directa, directamente después del inicio de la prueba y calentamiento del motor en la CU. En la entrega 5 del procedimiento de prueba se describe así mismo la forma de proceder.

La potencia final ($P_{end,cu}$) es determinada en el ciclo número 12 en la etapa 12, (véase tabla de la figura 2). También aquí el punto de operación es 4.000/min carga completa. Se calcula $P_{end,cu}$ [kW] a partir del momento de torsión medido.

30 La pérdida de potencia en la prueba CU es calculada como sigue (un número negativo en la pérdida de potencia en la prueba CU significa incremento de potencia)

$$\text{Pérdida de potencia (DU,CU)[\%]} = \left(\frac{P_{end,du} - P_{end,cu}}{P_{0,du}} \right) * 100$$

Como combustible se usó un combustible diésel común en el mercado de la compañía Haltermann (RF-06-03). A este se añadió 1 ppm en peso de zinc en forma de una solución de didodecanoato de zinc, para promover de manera artificial la formación de depósitos en los inyectores.

35 3. Prueba IDID - determinación de la acción de aditivo contra los depósitos internos en los inyectores internos

La formación de depósitos en el interior de los inyectores se caracterizó por las desviaciones de las temperaturas del cilindro en la salida del cilindro, en el arranque en frío del motor DW10.

Para facilitar la formación de depósitos se añadió el combustible 1 mg/l de Na en forma de una sal de un ácido orgánico (naftenato de sodio), 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico y 10 mg/l de agua.

40 El ensayo fue ejecutado como la prueba de ensuciamiento-limpieza (DU-CU).

La prueba DU-CU sigue el procedimiento de prueba CEC F-098-08 entrega 5.

La prueba DU - CU consiste en dos pruebas individuales que son conducidas sucesivamente. La primera prueba sirve para la formación de depósitos (DU), la segunda sirve para la eliminación de los depósitos (CU).

Luego de ejecutar la DU, después de una fase de no uso de por lo menos ocho horas, se ejecuta un arranque en frío del motor con subsiguiente tiempo de reposo de 10 minutos.

Después de ello se inicia la CU con el combustible CU, sin desmontar y limpiar los inyectores. Después de ejecutar la CU durante 8h, se realizan después de una fase de no uso de por lo menos ocho horas, un arranque en frío del motor con subsiguiente tiempo de reposo de 10 minutos. La valoración ocurre mediante la comparación del curso de temperatura para los cilindros individuales después del arranque en frío de la ejecución de DU y CU.

La prueba IDID muestra la formación interna de depósitos en el inyector. Como variable característica sirve en esta prueba la temperatura de escape de los cilindros individuales. Para un sistema de inyector sin IDID las temperaturas de escape de los cilindros aumentan de manera homogénea. Cuando están presentes IDID, las temperaturas de escape de los cilindros individuales no aumentan de manera homogénea y se desvían una de otra.

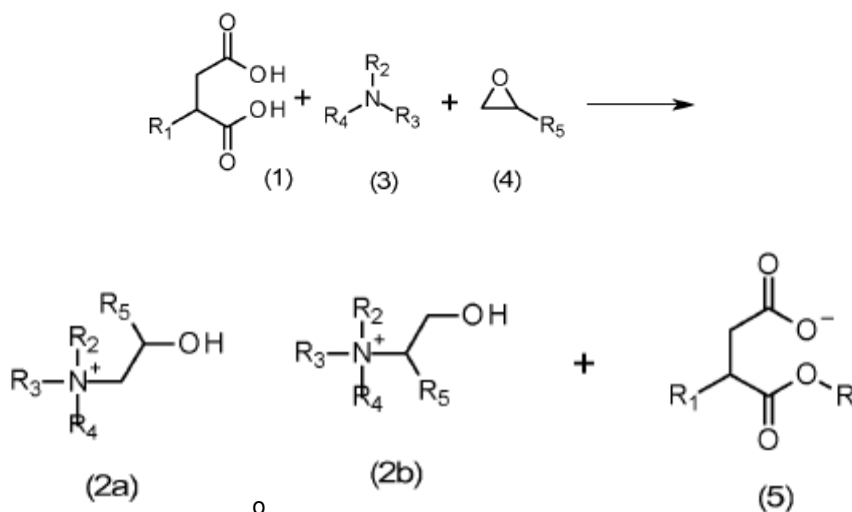
Los sensores de temperatura se encuentran detrás de la salida de la cabeza del cilindro en el múltiple de escape. Desviaciones significativas de las temperaturas individuales de los cilindros (por ejemplo > 20°C) indica la presencia de depósitos internos en los inyectores (IDID).

Las pruebas (DU y CU) son realizadas con tiempo de ejecución de 8h en cada casa. El ciclo de prueba de una hora de la CEC F-098-08 (véase la figura 3) es al respecto conducido en cada caso por 8 veces. Para desviaciones de las temperaturas individuales de los cilindros mayores a 45°C frente al valor medio para todos 4 cilindros, se cancela prematuramente la prueba.

Modificaciones y particularidades: se incorporaron inyectores limpios antes del inicio de cada prueba DU. La duración de limpieza en el baño de ultrasonido en agua a 60°C + 10% Superdecontamine fue de 4h.a

B. Ejemplos de preparación:

Ejemplos de preparación 1 a 4: Cuaternización de aminas grasas terciarias con óxido de propileno en presencia de diferentes ácidos succínicos sustituidos con hidrocarbilo



R_1 representa al respecto un hidrocarbilo de cadena larga; R_2 , R_3 y R_4 corresponden a R_a , R_b y R_c como se definió anteriormente; R_5 corresponde a R_d como se definió anteriormente; y R representa H o es un radical generado mediante esterificación con el epóxido, como por ejemplo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OH}$.

a) Reactivos empleados:

Anhídrido poliisobutylsuccínico (PIBSA, Glissopal® SA, compañía BASF):

Preparado a partir de anhídrido maleico y poliisobuteno 1000 de la manera conocida. En tanto no se indique de otro modo, para los ejemplos de preparación de acuerdo con la invención, se emplearon calidades con un grado

de bismaleinización de 10 a 20% y número de saponificación en el intervalo de 84-95 mg de KOH/g. Para la preparación de ácido poliisobutilensuccínico se añadieron al anhídrido poliisobutilensuccínico cantidades molares de agua, correspondientes al número de saponificación, y se realizó hidrólisis a una temperatura de 80°C. Por ejemplo, la reacción de anhídrido poliisobutilensuccínico (número de saponificación 85,6 mg de KOH/g) después un tiempo de reacción de 4 h a 80°C, dio como resultado un producto de reacción que exhibía un número ácido de 83,9 mg de KOH/g. La formación del ácido poliisobutilensuccínico fue confirmada mediante espectroscopía IR (1711 cm^{-1}).

De manera análoga se realizó hidrólisis a anhídrido tetrapropenilsuccínico (CAS 26544-38-7) y un anhídrido mixto i-hexadecenil/i-octadecenilsuccínico (CAS 32072-96-1 y 28777-98-2) de la compañía Pentagon, hasta dar los correspondientes derivados de ácido succínico.

Cocoildimetilamina: (N,N-dimetil-N-C12/14-amina, CAS 68439-70-3 o 112-18-5) con un número total de amina de 246 mg de KOH/g.

N-metil-N,N-diamina grasa de sebo: Armeen® M2HT de Akzo Nobel, CAS 61788-63-4, con un número total de amina de 108 mg de KOH/g.

Además se usó:

N,N-dimetilhexadecilamina (n-C16H33NMe₂, CAS 112-69-6, compañía Aldrich).

Tridecilamina (ramificada; mezclas de isómeros, CAS 86089-17-0) de la compañía BASF.

N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (DMAPA, CAS 109-55-7) de la compañía BASF.

2-etilhexanol y 2-propilheptanol de la compañía BASF.

Solvent Nafta con contenido reducido de naftaleno (ND): Solvesso™ 150 ND de la compañía Exxon Mobil.

b) Procedimiento general de síntesis

En un autoclave de 2 litros se coloca previamente una solución de la amina terciaria (1 equivalente correspondiente al número total de amina) y el derivado de ácido alquilensuccínico (1 equivalente correspondiente al número ácido) en el disolvente indicado (2-etilhexanol, cuando no se indique de otro modo). Se elige la cantidad de disolvente y el tamaño de carga de modo que el producto final exhibe un contenido activo de 50% y el reactor un grado de llenado de aproximadamente 70%. A continuación se purga tres veces con N₂, se ajusta una presión previa de aproximadamente 200 kPas de N₂ y se eleva la temperatura a 50°C. Se dosifica el óxido de alquileo indicado, óxido de propileno cuando no se indique de otro modo (2 equivalentes), en un periodo de 1 h. A continuación se agita adicionalmente por 15 h a 50°C, se enfría a 25°C, se purga con N₂ y se descarga al reactor. Se transfiere el producto a un reactor de doble camisa de 2 litros y se elimina el exceso de óxido de alquileo mediante la introducción de una corriente de N₂ (10 l/h) bajo vacío (7 kPas) a 50°C por 6 h. ¹H-RMN (CDCl₃) confirma la cuaternización ($\delta = 3,3\text{ ppm}$, singlete, R₂N(CH₃)₂ o R₃NCH₃).

C) Ensayos ejecutados

Bajo cumplimiento de las instrucciones de síntesis anteriores, se juntaron las siguientes cuaternizaciones con óxido de propileno

Ejemplo de preparación	Amina terciaria	Ácido succínico sustituido con hidrocarbilo
1	Cocoildimetilamina	Ácido poliisobutilensuccínico
2	Cocoildimetilamina	Ácido tetrapropenilsuccínico
3	Cocoildimetilamina	Ácido i-hexadecenil/i-octadecenilsuccínico
4	N-metil-N,N-diamina grasa de sebo	Ácido tetrapropenilsuccínico
6	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
7	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
8	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico
9	n-C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂	Ácido poliisobutilensuccínico

10	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_2$	Ácido poliisobutilensuccínico
11	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_2$	Ácido poliisobutilensuccínico
12	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_2$	Ácido poliisobutilensuccínico
13	Cocoildimetilamina	Ácido poliisobutilensuccínico
16	N,N- dimetiletanolamina *15 PO	Ácido tetrapropenilsuccínico
17	PIBSA-DMAPA succinimida	Ácido tetrapropenilsuccínico

Observaciones Ejemplos de preparación:

Nr. 7: se usó como disolvente 2-propilheptanol en lugar de 2-etilhexanol.

Nr. 8: se usó como disolvente 2-etilhexanol/Solvent Nafta ND 1:1 (p/p) en lugar de 2-etilhexanol.

5 Nr. 9: se usó óxido de etileno (1,5 equivalentes) en lugar de óxido de propileno. Como disolvente se usó 2-propilheptanol en lugar de 2-etilhexanol.

Nr. 10: El PIBSA (de anhídrido maleico y poliisobuteno 1000) usado tenía una grado de bismaleinización de 32% y un número de saponificación de 112,5 mg de KOH/g.

Nr. 11: se usaron 1,5 equivalentes de óxido de propileno.

10 Nr. 1 se usaron 2: 1,1 equivalentes de óxido de propileno.

Nr. 13: como disolvente se usó 2-propilheptanol en lugar de 2-etilhexanol. El PIBSA (de anhídrido maleico y poliisobuteno 550) usado tenía un número de saponificación de 142,5 mg KOH/g.

15 Nr. 16: se usó como disolvente 2-propilheptanol, como amina se usó una polieteramina obtenida mediante propoxilación por 15 veces de N,N-dimetiletanolamina (preparación, véase Ejemplo de síntesis 1 del documento WO 2013/064689 A1).

Nr. 17: se usó como disolvente 2-propilheptanol, como amina se usó el producto de condensación de ácido poliisobutilensuccínico (PIBSA) y DMAPA, véase Ejemplo de preparación 1 del documento WO 2013/000997 A1.

Ejemplo de preparación 5: Cuaternización de trimetilamina con óxido de dodeceno en presencia de ácidos tetrapropenilsuccínicos

20 Reactivos: óxido de dodeceno (CAS 2855-19-8) de Aldrich, trimetilamina (anhidra, CAS 75-50-3) de BASF

25 En un autoclave de 2 litros transformado en inerte con N_2 se colocó previamente una solución de trimetilamina (47,2 g, 0,8 mol) y óxido de dodeceno (147,2 g, 0,8 mol) en 2-etilhexanol (194,4 g). A continuación se aumenta la temperatura a 40 °C. Se dosifica una solución de ácido tetrapropenil-succínico (252,8 g, 0,8 mol) en 2-etilhexanol (252,8 g) en un período de 1,5 h. A continuación se agita adicionalmente por 15 h a 40 °C. Se eliminan los componentes volátiles mediante introducción de una corriente de N_2 a 40 °C, a continuación se descarga el reactor. ^1H -RMN (CDCl_3) confirma la cuaternización ($\delta = 3,3$ ppm, singlete, $\text{RN}(\text{CH}_3)_3$).

Ejemplo de preparación 14: síntesis de $i\text{C}_{13}\text{NMe}_2$

30 Se coloca tridecilamina (140,2 g) a temperatura ambiente y se añade bajo agitación dentro de 15 min ácido fórmico (166,7 g). Se calienta la mezcla de reacción a 45 °C y se añade gota a gota solución acuosa de formaldehído (37%; 132,7 g) con generación de CO_2 , en un período de 25 min. A continuación se agita adicionalmente por 23 h a 80 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente se añade ácido clorhídrico (32%; 121,5 g) bajo agitación. Se agita adicionalmente por 3 h a temperatura ambiente y se elimina el agua en el evaporador rotativo al vacío. Se añaden a la mezcla de producto 500 ml de agua y con soda cáustica al 50% se libera la amina. Se realizó extracción dos veces con metil-tertbutiléter, se secaron sobre sulfato de sodio las fases orgánicas combinadas y se eliminó el disolvente en el evaporador rotativo. El producto (143,5 g) mostró un número total de amina de 228 mg KOH/g con 94% de amina terciaria.

Ejemplo de preparación 15: cuaternización de $i\text{C}_{13}\text{NMe}_2$ con óxido de propileno/ácido tetrapropenilsuccínico

40 De acuerdo con la instrucción general de síntesis se hizo reaccionar $i\text{C}_{13}\text{NMe}_2$ (Ejemplo de preparación 14), ácido tetrapropenilsuccínico y óxido de propileno en 2-propilheptanol en lugar de 2-etilhexanol.

Ejemplo de comparación 1: Ejemplo 3 de la invención, del documento GB 2496514

Se obtiene acetato de dimetiloctadecil-(2-hidroxihexil)amonio mediante cuaternización de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NMe}_2$ con óxido de hexeno/ácido acético. En contraposición a todos los ejemplos de acuerdo con la invención, este producto se enturbia como solución al 50% en 2-etilhexanol por almacenamiento a temperatura ambiente durante un intervalo de tiempo de 1 semana.

Ejemplo de comparación 2: cuaternización de cocoildimetilamina con óxido de propileno/ácido oleico

De manera análoga a las instrucciones generales de síntesis se coloca en un autoclave de 2 litros una solución de cocoildimetilamina (1 equivalente) y ácido oleico (1 equivalente) en 2-etilhexanol. se elige la cantidad de 2-etilhexanol y el tamaño de carga de modo que el producto final exhibe un contenido activo de 50% y el reactor exhibe un grado de llenado de aproximadamente 70%. A continuación se purga tres veces con N_2 , se ajusta una presión previa de aproximadamente 200 kPas de N_2 y se aumenta la temperatura a 50°C. Se dosifica óxido de propileno (2 equivalentes) dentro de un periodo de 1 h. A continuación se agita adicionalmente por 15 h a 50°C, se enfría a 25°C, se purga con N_2 y se descarga el reactor. Se transfiere el producto a un reactor de doble camisa de 2 litros y se elimina el exceso de óxido de propileno mediante la introducción de una corriente de N_2 (10 l/h) bajo vacío (7 kPas) a 50°C por 6 h.

Ejemplo de comparación 3: cuaternización de cocoildimetilamina con óxido de propileno/ácido oleico

De manera análoga a la instrucción general de síntesis, se coloca en un autoclave de 2 litros una solución de cocoildimetilamina (1 equivalente) y ácido oleico (2 equivalentes) en 2-etilhexanol. Se elige la cantidad de 2-etilhexanol y el tamaño de carga de modo que el producto final exhibe un contenido activo de 50% y el reactor exhibe un grado de llenado de aproximadamente 70%. A continuación se purga tres veces con N_2 , se ajusta una presión previa de aproximadamente 200 kPas de N_2 y se aumenta la temperatura a 50°C. Se dosifica óxido de propileno (2 equivalentes) en un periodo de 1 h. A continuación se agita adicionalmente por 15 h a 50°C, se enfría a 25°C, se purga con N_2 y se descarga el reactor. Se transfiere el producto a un reactor de doble camisa de 2 litros y se elimina el exceso de óxido de propileno mediante la introducción de una corriente de N_2 (10 l/h) bajo vacío (7 kPas) a 50°C por 6 h.

Ejemplo 1 de análisis

a) Determinación del grado de cuaternización:

Los grados de cuaternización son determinados mediante espectroscopía ^1H -RMN. Para ello se elimina el correspondiente disolvente con un alambique de tubo de bolas (60°C, $p = 1$ kPas, 3 h). Para la determinación del grado de cuaternización se integra la fracción de alquilo contra la señal del producto cuaternizado $\text{RCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}'$. Los cocientes de las integrales de las señales del producto cuaternizado y los correspondientes valores teóricos, multiplicados por 100% arrojan el grado de cuaternización. Al respecto, se toman los promedios de los valores para las diferentes señales. Se considera los radical de disolvente (doblete a $\delta = 3,55$ ppm para $\text{HOCH}_2\text{CHRR}'$).

Nr.	Síntesis después de	Grado de cuaternización [%]
1	Ejemplo de comparación 1	71
2	Ejemplo de comparación 2	59
3	Ejemplo de preparación 1	99
4	Ejemplo de preparación 3	92
5	Ejemplo de preparación 7	99
6	Ejemplo de preparación 8	90
7	Ejemplo de preparación 11	85
8	Ejemplo de comparación 3	79
El espectro ^1H -RMN del Ejemplo de comparación 2 muestra además una señal a $\delta = 3,98$ ppm (dd, $J = 1,0, 6,0$ Hz), que implica la formación de éster. La integración de la señal muestra la formación de 29% del producto de esterificación de ácido oleico y óxido de propileno. Una señal a $\delta = 2,21$ ppm (s) implica cocoildimetilamina que no reaccionó.		

El procedimiento de acuerdo con la invención de la cuaternización de aminas grasas terciarias con óxidos de

alquileno en presencia de ácidos alquilidensuccínicos, entrega de manera sorprendente grados de cuaternización claramente mayores que los Ejemplos de comparación, en los cuales se usan ácidos monocarboxílicos como ácido acético o ácido oleico.

b) Termogravimetría

- 5 Para el análisis termogravimétrico se eliminó el correspondiente disolvente con un destilador de tubo de bolas (60-70°C, p = 1 kPas, 3 h). La termogravimetría fue medida de 30°C a 900°C con una elevación de temperatura de 20°C/min. bajo atmósfera de nitrógeno a una rata de flujo de 60mL/min. Se determinaron las siguientes modificaciones de masa (TG) a 350°C:

Nr	Síntesis después de	Cambio de masa (TG) a 350°C
1	Ejemplo de preparación 1	17%
2	Ejemplo de preparación 7	34%

10 **C. Ejemplos de aplicación:**

En los siguientes Ejemplos de aplicación se usan los aditivos sea como sustancia pura (como fueron sintetizados en los anteriores Ejemplos de preparación) o en forma de un paquete de aditivos.

Ejemplo de aplicación 1: determinación del efecto de aditivo sobre la formación de depósitos en boquillas de inyección en motores diésel

- 15 Prueba DW10 según CEC F-098-08

Combustible: diésel de verano, sin aditivo de potencia según EN 590 B7

Parte 1: ensuciamiento (DU)

Zn contenido en el combustible: 3mg/kg,

Duración: 12 horas sin interrupción

- 20 Potencia (t=0 h) = 98.2kW (al comienzo de la prueba)

Potencia (t=12 h) = 89,9 kW (al final de DU)

Pérdida de potencia (t = 12h) = 8,5%

Parte 2: limpieza (CU)

Zn contenido en el combustible: 1 mg/kg,

- 25 Duración: 6 horas sin interrupción

Aditivo: 50ppm de componente activo del aditivo según Ejemplo de preparación 2

Potencia (t=0 h) = 89.2kW (al comienzo de la prueba)

Potencia (t=6 h) = 97,5 kW (al final de CU)

- 30 Referido al valor inicial de la potencia (98,2 kW), se observa un aumento de la potencia después de 6 horas, de 90.8% a 99,3%.

Todos los datos se refieren a ppm en peso (mg/kg), en tanto no se indique de otro modo.

Ejemplo de aplicación 2: prueba de motor DW10 Zn (limpieza)

- 35 La prueba fue ejecutada con un motor Peugeot DW10, que es usado según el procedimiento estándar F-98-08, en el que sin embargo se usaron en cambio condiciones más severas en la parte de ensuciamiento así como un curso bajo carga completa, en lugar del procedimiento CEC F-98-08. La prueba consistió en dos partes:

I. Ensuciamiento:

Las condiciones más severas permiten la formación claramente más rápida de depósitos en los inyectores y con ello una determinación más rápida de pérdida de potencia, comparada con la de las condiciones estándar CEC F-98-08: el motor fue operado por 4,28 h a carga completa (4.000) con combustible base según EN590 B7, sin aditivo de potencia, que contenía 3 mg/kg de Zn. En las siguientes tablas se resumen los resultados.

- 5 La pérdida de potencia en la DU es calculada como sigue:

$$\text{Pérdida de potencia, du [\%]} = \left(1 - \frac{P_{end, du}}{P_{0, du}}\right) * 100$$

II. Limpieza:

- 10 Para la prueba de limpieza, abreviada a 8 h después del procedimiento CEC F-98-08 con 1 ppm de Zn en forma de una solución de didodecanoato de zinc y combustible base según combustible EN590 B7, sin aditivo de potencia, que contenía aditivos de acuerdo con la invención, se alcanzaron los resultados compilados en la siguiente tabla.

Se calcula la pérdida de potencia en la prueba CU, como sigue (un número negativo en la pérdida de potencia en la prueba CU significa aumento en la potencia)

$$\text{Pérdida de potencia (DU,CU)[\%]} = \left(\frac{P_{end, du} - p_{end, cu}}{P_{0, du}}\right) * 100$$

Prueba	Aditivo	Potencia antes de la prueba, kW	Potencia después de la prueba, kW	Pérdida de potencia, %
Ensuciamiento (procedimiento acelerado),	3 ppm Zn	98,3	92,9	5,5
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado de acuerdo con CEC F-98-08	1 ppm Zn y 33 ppm muestra según el Ejemplo de preparación 1	93,0	96,4	-3,6
Prueba	Aditivo	Potencia antes de la prueba,	Potencia después de la	Pérdida de potencia, %
Ensuciamiento (procedimiento acelerado),	3 ppm Zn	94,8	90,5	4,5
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado de acuerdo con CEC F-98-08	1 ppm Zn y 48 ppm muestra según el Ejemplo de preparación 7	90,0	93,3	-3,0
Ensuciamiento (procedimientos abreviado), carga completa	3 ppm Zn	94,7	90,8	4,1
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado según CEC F-98-08	1 ppm Zn y 60 ppm muestra según el procedimiento de	90,4	94,5	-3,9
Ensuciamiento (procedimiento acelerado),	3 ppm Zn	93,8	90,2	3,8
Limpieza, 8 horas, procedimiento abreviado según CEC F-98-08	1 ppm Zn y 60 ppm muestra según el Ejemplo de preparación 13	91,8	94,6	-4,7

- 15 Los compuestos descritos de acuerdo con la invención son efectivos contra la formación de depósitos en motores

de inyección directa, como Peugeot DW10, para la prueba de acuerdo con CEC F-98-08, y están en capacidad de eliminar más pronto los depósitos formados.

Ejemplo de aplicación 3: prueba de motor XUD9 (preservación de la limpieza)

- 5 La prueba fue ejecutada según el procedimiento estándar CEC F-023-01 con un motor Peugeot XUD9 con combustible diésel base según EN590 B7, sin aditivo de potencia.

Aditivo	Reducción del flujo a 0,1 mm de recorrido del agua, %
Sin aditivo	76,8
20 ppm muestra según Ejemplo de preparación 1	67,3
100 ppm muestra según Ejemplo de preparación 1	19,5
24 ppm muestra según Ejemplo de preparación 3	46,7
36 ppm muestra según Ejemplo de preparación 3	24,0
36 ppm muestra según Ejemplo de preparación 7	46,8
Aditivo	Reducción del flujo a 0,1 mm de recorrido del agua, %
24 ppm muestra según Ejemplo de preparación 6	52,0

Los compuestos descritos de acuerdo con la invención son efectivos contra la formación de depósitos en motores de inyección indirecta, como Peugeot XUD9, en la prueba según CEC F-023-01, y están en capacidad de eliminar más pronto los depósitos formados.

10 Ejemplo de aplicación 4: prueba CFPP EN 116

La prueba fue ejecutada según el procedimiento estándar DIN EN 116 para la determinación del comportamiento de flujo en frío (punto de taponamiento de filtro con flujo en frío, CFPP) con combustible diésel base para invierno según EN590 B7, sin aditivo de potencia.

Aditivo	Temperatura de CFPP según EN 116, °C
Sin aditivo	-27
40 ppm muestra según Ejemplo de preparación 1	-28
80 ppm muestra según Ejemplo de preparación 1	-26
40 ppm muestra según Ejemplo de preparación 3	-27
120 ppm muestra según Ejemplo de preparación 3	-26
70 ppm muestra según Ejemplo de preparación 7	-29
80 ppm de muestra según Ejemplo de comparación 1	-22

- 15 Los compuestos descritos en esta invención no causan ningún deterioro en las propiedades de fluidez en frío y ningún deterioro en el valor CFPP medido según la norma EN116.

Ejemplo de aplicación 5: tolerancia del motor

- 20 La prueba fue ejecutada según la norma DGMK 531 1-A con combustible base según EN590 B7 sin aditivo de potencia y aceite para motor Wintershall Multi-Rekord Top 15W-40. El producto que iba a ser probado se mezcló con el aceite para motor y se calentó por 3 días a 90 °C. A continuación se enfrió y se diluyó con combustible a un volumen de 500 ml. A continuación se filtró la mezcla a través de un filtro descrito en el procedimiento. Se valoró como insuficiente un tiempo de filtración superior a 120 segundos.

Aditivo en la prueba	Tiempo de filtración, s	Exitoso/insuficiente
Solución de muestra al 50% según Ejemplo de preparación 1 en etilhexanol	105	Exitoso
Solución de muestra al 50% según Ejemplo de preparación 3 en propilheptanol	120	Exitoso
Solución patrón al 50% según Ejemplo de comparación	>300	No exitoso, filtro ocluido

Los compuestos descritos de acuerdo con la invención no causan deterioro en la tolerancia del motor medidas según la norma DGMK 531 1-A y no conducen a un deterioro de las propiedades del motor.

Ejemplo de aplicación 6: prueba de corrosión según ASTM D665B (modificada)

- 5 La prueba fue ejecutada según la norma ASTM D665 B (modificada) con agua (agua artificial de mar) en mezcla con combustible base diésel según EN590 B7, sin aditivo de potencia.

Las modificaciones consistieron en que la temperatura fue de 60 °C y la duración de la prueba fue 4 horas.

La calificación de la prueba ocurrió de acuerdo con la evaluación NACE. Se probaron tanto combustible con como también sin aditivo. En la siguiente tabla se listan los resultados.

A	100% sin oxidación
B++	0,1% o menos de la totalidad de la superficie, oxidado
B+	0,1% - 5% de la totalidad de la superficie, oxidado
B	5% - 25% de la totalidad de la superficie, oxidado
C	25% - 50% de la totalidad de la superficie, oxidado
D	50% - 75% de la totalidad de la superficie, oxidado
E	75% - 100% de la totalidad de la superficie, oxidado
Evaluación en la prueba ASTM D665B (con agua artificial de mar)	Evaluación en la prueba ASTM D665B (con agua artificial de mar)
Sin aditivo	E
70 ppm muestra según Ejemplo de preparación	A
70 ppm muestra según Ejemplo de preparación	A
70 ppm muestra según Ejemplo de preparación	A
70 ppm muestra según Ejemplo de preparación	A

10

Los compuestos descritos de acuerdo con la invención exhiben un muy fuerte efecto protector contra la corrosión, como se muestra a través de la ASTM D 665 B (usando agua artificial de mar).

Ejemplo de aplicación 7: prueba de motor DW10 Zn (preservación de la limpieza)

- 15 La prueba fue ejecutada con un motor Peugeot DW10, según el procedimiento estándar CEC F-98-08 de 44 horas. En las pruebas usadas se investigó un combustible base según EN590 B7, sin aditivo de potencia. Se investigaron tanto combustibles con como también sin aditivo. En la siguiente tabla se resumen los resultados.

Aditivo	Pérdida de potencia según la prueba, %
1 ppm de Zn	4,3
1 ppm de Zn y 36 ppm de sus muestra según Ejemplo de preparación 7	0

Los compuestos descritos en esta invención actúan de manera efectiva contra la formación de depósitos en motores de inyección directa como el Peugeot DW10, como se usan en el procedimiento de prueba según CEC F-98-08 y estar en capacidad de eliminar los depósitos formados anteriormente.

Ejemplo de aplicación 8: prueba de capacidad de lubricación HFRR DIN ISO 12156-1

- 5 El ensayo fue ejecutado según la prueba estándar DIN ISO 12156-1 para la determinación de la capacidad lubricante de combustibles diésel. El combustible fue probado con y sin aditivo. En la medición se determinó la abrasión. Cuanto mayor es la abrasión, peores son las propiedades de capacidad de lubricación del combustible. En esta prueba se usó combustible Coryton B0 con baja capacidad lubricante.

Aditivo	Abrasión HFRR según la prueba DIN ISO 12156-1, μm
Sin aditivo	518
70 ppm de muestra según Ejemplo de preparación 1	365

- 10 Los compuestos descritos de acuerdo con la invención pueden mejorar la capacidad lubricante de combustibles diésel y prevenir una falla en el funcionamiento de bombas de combustible, como se mide en la prueba DIN ISO 12156-1.

Ejemplo de aplicación 9: prueba IDID con jabones de Na DW10 (limpieza)

- 15 Para investigar la influencia de los aditivos en el desempeño de motores diésel de inyección directa, como otro procedimiento de prueba, se determinó la prueba IDID para motores, a la temperatura del gas de escape del cilindro a la salida del cilindro con arranque en frío del motor DW10. Se usó un motor diésel de inyección directa con sistema de carril común del fabricante Peugeot, según procedimiento de prueba CEC F-098-08. Como combustible se usó un combustible diésel B7 común en el mercado, según EN 590. A éste se añadió, para estimular artificialmente la formación de depósitos, en cada caso 1 mg/L de Na en forma de naftenato de sodio así como 20 mg/L de ácido dodecenilsuccínico.

De manera similar al procedimiento CEC F-98 -08, se mide la potencia de motor durante la prueba.

La prueba consistió en dos partes:

I. Ensuciamiento:

- 25 La prueba fue ejecutada sin adición de compuestos de acuerdo con esta invención. La prueba fue abreviada a 8 horas, se ejecutó el procedimiento CEC F-98 -08 sin adición de Zn, pero con adición de naftenato de sodio y ácido dodecilsuccínico (DDS). Cuando se observaron significativas desviaciones de la temperatura de gas de escape, se detuvo en la prueba antes de alcanzar la marca de 8 horas, para evitar daños al motor. Después de la ejecución del ensuciamiento, se dejó enfriar el motor y después de ello se le inició nuevamente y se operó en reposo por 5 minutos. Durante estos 5 minutos se calentó el motor. Se realizó una gráfica de la temperatura de gas de escape de cada cilindro. Cuanto menores son las diferencias entre las temperaturas determinadas de gas de escape, menor es la cantidad de IDID formado.

- 30 Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") a las salidas de los cilindros después de 0 minutos ("90") y después de 5 minutos ("95"). Los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con valores promedio (" Δ ") y las máximas desviaciones de Δ hacia abajo ("-") y hacia arriba ("+") para los dos cursos de prueba, son resumidos en la siguiente síntesis.

II. Limpieza:

- 35 La prueba fue abreviada a 8 horas, el procedimiento CEC F-98-08 fue ejecutado sin adición de Zn. Sin embargo, en cada caso se añadió 1 mg/L de Na en forma de naftenato de sodio así como 20 mg/L de ácido dodecenilsuccínico así como un compuesto de acuerdo con la invención, y se determinó la potencia del motor.

- 40 Después de la limpieza se enfrió el motor y se inició nuevamente. Se realizó gráfica de la temperatura de gas de escape de cada cilindro. Cuanto menores son las diferencias entre las temperaturas determinadas de gas de escape, menor es la cantidad de IDID formado.

Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") a las salidas de los

cilindros después de 0 minutos ("90") y después de 5 minutos ("95"). Los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con valores promedio ("Δ") y las máximas desviaciones de Δ hacia abajo ("-") y hacia arriba ("+"), son resumidos en la siguiente síntesis.

Ensuciamiento -limpieza - secuencia 1:

5 Ensuciamiento

Se observaron desviaciones significativas en temperaturas de gas de escape durante la prueba, de modo que ésta se interrumpió después de 3 horas, para evitar deterioros en el motor.

Después del ensuciamiento:

90 Z1: 40°C Z2: 35°C Z3: 32°C Z4: 48°C

10 95 Z1: 117°C Z2: 45°C Z3: 47°C Z4: 109°C Δ: 79,5°C (+37,5°C / -32,5°C)

Desviaciones significativas del valor medio y diferencias significativas entre los cilindros individuales prueban la presencia de IDID.

Limpieza

15 Después de la limpieza con 150 ppm de muestra según el ejemplo de preparación 1 en presencia de 1 mg/L de Na + 20 mg/L de ácido dodecenilsuccínico:

90 Z1: 42°C Z2: 42°C Z3: 29°C Z4: 34°C

95 Z1: 85°C Z2: 86°C Z3: 57°C Z4: 53°C Δ: 70,3°C, (-17,3°C / +15,7°C)

La desviación del valor medio de la temperatura del gas de escape es baja, lo cual habla de la eliminación de IDID.

20 Los compuestos descritos de acuerdo con la invención son muy efectivos contra la formación de IDID en motores de inyección directa, como puede verse en el ejemplo del Peugeot DW10, el cual es usado en la prueba de modo similar al procedimiento CEC F-98-08, aunque en presencia de 1 mg/L de Na en forma de naftenato de sodio así como 20 mg/L de ácido dodecenilsuccínico.

Ejemplo de aplicación 10: prueba de pérdida de potencia DW10 Na (limpieza)

25 Para investigar la eficacia de los compuestos de acuerdo con la invención contra la pérdida de potencia, causada por metales, como Na, K, Ca y otros (y no por Zn como se describió anteriormente), se usó una prueba IDID de motores como se describió anteriormente. Se midió la potencia durante la ejecución del ensuciamiento y la limpieza, según CEC F-098-08, con un intervalo de tiempo reducido de limpieza, como se describió anteriormente.

30 La pérdida de potencia es calculada en la DU como sigue

$$\text{Pérdida de potencia, du [\%]} = \left(1 - \frac{P_{\text{end, du}}}{P_{0, \text{du}}} \right) * 100$$

La pérdida de potencia en la prueba CU es calculada como sigue (un número negativo en la pérdida de potencia en la prueba CU significa aumento de la potencia)

$$\text{Pérdida de potencia (DU, CU) [\%]} = \left(\frac{P_{\text{end, du}} - p_{\text{end, cu}}}{P_{0, \text{du}}} \right) * 100$$

Prueba	Aditivo	Potencia antes de la prueba, kW	Potencia después de la prueba, kW	Pérdida de potencia, %

Ensuciamiento, 8 horas, procedimiento como se describió anteriormente	1 mg/L Na + 20 mg/L de ácido dodecenilsuccínico	97,6	92,3	5,4
Limpieza, 8 horas, procedimiento como se describió anteriormente	1 mg/L Na + 20 mg/L de ácido dodecenilsuccínico y 150 ppm de muestra según el Ejemplo de preparación 1	91,6	93,0	-0,7

Los compuestos descritos en esta invención son efectivos contra la formación de depósitos, causados por metales diferentes a Zn, como Na, K, Ca, como se mostró en la anterior prueba de pérdida de potencia Na.

Ejemplo de aplicación 11: limpieza del inyector (motor Otto de inyección directa; DISI)

5 a) productos usados en las siguientes pruebas de aplicación:

Prueba 1: sin aditivo (ejecución base)

Prueba 2: C16-dimetilamina+PIB-ácido succínico+PO (ejemplo de preparación 7), 25 mg/kg de contenido activo

Prueba 3: Tridecildimetilamina+ ácido dodecenilsuccínico+PO (ejemplo de preparación 15), 25 mg/kg de contenido activo

10 Prueba 4: Dimetiletanolamina/15PO+ ácido dodecenilsuccínico (ejemplo de preparación 16), 25 mg/kg de contenido activo

En todas las pruebas se usó combustible Otto europeo RON 92 E0.

b) Las pruebas fueron ejecutadas según el siguiente procedimiento, originalmente descrito en el documento, US2013225463.

15 Procedimiento: BASF procedimiento interno

Motor: los cuatro cilindros cargados, con 1,6 litros de capacidad cúbica

Duración de la prueba: 60 horas

Resultados de la prueba:

Prueba	Cambio ²⁾ del valor FR ¹⁾	Aspecto del inyector
Prueba 1 (ejecución base)	+ 4,54%	Fig. 2A
Prueba 2	- 2,66%	Fig. 2B
Prueba 3	- 1,90%	Fig. 2C
Prueba 4	- 1,99%	Fig. 2D
¹⁾ : El valor FR es uno concebido por el control del motor, que tiene correlación con la duración del proceso de inyección del combustible en la cámara de combustión. Cuanto más marcada de la formación de depósitos en las boquillas de inyector, más larga es la duración de la inyección o bien más elevado es el valor FR. A la inversa, el valor FR permanece constante o bien muestra ligera tendencia al descenso, cuando las boquillas de los inyectores permanecen libres de depósitos. ²⁾ : Cambio del valor FR en % en comparación con el valor FR al comienzo de la prueba (cuanto mayores sean los valores positivos, más depósitos se forman en el inyector y mayor es la contaminación del inyector)		

20 Los resultados mostrados establecen que los productos, que se describieron anteriormente en los ejemplos de acuerdo con la invención, son adecuados para impedir la formación de depósitos en inyectores de motores Otto de inyección directa y eliminar los depósitos formados previamente.

Se hace aquí expresa referencia a la divulgación de los documentos escritos citados.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, en donde el producto de reacción puede obtenerse mediante

5 reacción de un compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado, que contiene al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario con un agente de cuaternización, el cual convierte el al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario, en un grupo amonio cuaternario,

en donde el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo,

como aditivo para combustible o para lubricante o como aditivo para gasolina.

10 2. Uso de una fracción parcial de un producto de reacción que contiene un compuesto de nitrógeno cuaternizado y un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo como contraíón, en el que el producto de reacción puede obtenerse mediante reacción de un compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado, que contiene al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario, con un agente de cuaternización, el cual transforma el al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario, en un grupo amonio cuaternario,

15 en donde el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo;

como aditivo para combustible o lubricante o como aditivo para gasolina.

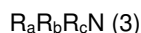
20 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 como aditivo para disminuir el consumo de combustible en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistema de inyección de carril común, y/o para la minimización de la pérdida de potencia (*powerloss*) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistema de inyección de carril común.

25 4. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 como aditivo para combustible Otto para reducir los depósitos en el sistema de admisión de un motor Otto, como en particular motores DISI y PFI (inyector de puerto de combustible).

5. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 como aditivo para combustible diésel para reducir y/o evitar los depósitos en los sistemas de inyección, como en particular los depósitos internos de inyector diésel (IDID) y / o de adhesión de válvulas en motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de carril común.

30 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado es elegido de entre:

a) al menos una alquilamina de la siguiente fórmula general 3



en la que

35 al menos uno de los radicales R_a , R_b y R_c representa un radical hidrocarbilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificada, saturado o insaturado (en particular alquilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificada) y los radicales restantes representan radicales hidrocarbilo C_1 - C_6 (en particular alquilo C_1 - C_6) iguales o diferentes, de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados, o

40 en la que todos los radicales R_a , R_b y R_c representan radicales hidrocarbilo C_8 - C_{40} iguales o diferentes, de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados, en particular radicales alquilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificada;

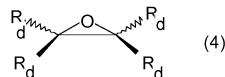
b) al menos una amina sustituida con polialqueno, que contiene al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario;

c) al menos una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado, en particular terciario; y

45 d) al menos un producto de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno o de oxígeno y que contiene adicionalmente al menos un grupo amino que puede ser cuaternizado; y

e) mezclas de ellos.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente de cuaternización comprende un epóxido de la fórmula general 4



en la que

los radicales R_d allí presentes son iguales o diferentes y representan H o un radical hidrocarbilo, en donde el radical hidrocarbilo representa un radical alifático o aromático con 1 a 10 átomos de carbono.

8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido libre del agente de cuaternización es un ácido dicarboxílico C_3 - C_{28} sustituido con hidrocarbilo.

9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el ácido dicarboxílico es elegido de entre ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico y pimérico.

10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustituyente hidrocarbilo del ácido carboxílico exhibe un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000 o es un radical polialquilenos con un grado de polimerización de 2 a 100, o 3 a 50 o 4 a 25.

11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la amina terciaria que puede ser cuaternizada es un compuesto de la fórmula 3, en la que al menos dos de los radicales R_a , R_b y R_c son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C_{10} - C_{20} de cadena recta o ramificada y el radical restante representa alquilo C_1 - C_4 .

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la amina terciaria que puede ser cuaternizada es elegida de entre N,N-dimetil-N-(2-propilheptil)amina, dodecil-dimetilamina, hexadecildimetilamina, oleildimetilamina y cocoildimetilamina y dimetilamina grasa de sebo.

13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de cuaternización es elegido de entre epóxidos de hidrocarbilo de la fórmula general (4) anterior, en combinación con un ácido dicarboxílico sustituido con polialquilenos.

14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el agente de cuaternización es óxido de propileno en combinación con ácido poliisobutensuccínico.

15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la amina terciaria que puede ser cuaternizada es hexadecildimetilamina.

16. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el combustible es elegido de entre combustibles diésel, combustibles de biodiésel, combustibles Otto y combustibles Otto que contienen alcohol.

17. Compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en una de las reivindicaciones 1 a 15.

18. Procedimiento para la preparación de un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la reivindicación 17,

que comprende la reacción de un compuesto de nitrógeno que puede ser cuaternizado, que contiene al menos un grupo amino terciario que puede ser cuaternizado, con un agente de cuaternización que transforma el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario,

en donde el agente de cuaternización es un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido policarboxílico libre sustituido con hidrocarbilo.

19. Concentrado de aditivo que contiene en combinación con otros aditivos para combustibles diésel u Otto o aditivos para lubricantes, al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición de la reivindicación 17 o preparado de acuerdo con la reivindicación 18.

20. Composición de combustible o de lubricante o composición de gasolina, que contiene en una cantidad mayoritaria de un combustible o un lubricante corrientes, una fracción de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial del mismo que contiene un compuesto

de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial del mismo que contiene un compuesto cuaternizado de nitrógeno obtenida a partir del producto de reacción mediante purificación, en donde el producto de reacción puede obtenerse de acuerdo con la definición en una de las reivindicaciones 1, 2 y 6 a 15.

- 5 21. Composición de combustible de acuerdo con la reivindicación 20, elegida de entre combustibles diésel, combustibles biodiésel, combustibles Otto y combustibles Otto que contienen alcohol.

Etapa	Duración [min]	Revoluciones del motor [rpm]	Carga [%]	Momento de torsión [Nm] +5	Temperatura del gas de escape después del enfriador de aire de carga [C°]
1	2	1.750	(20)	62	45
2	7	3.000	(60)	173	50
3	2	1.750	(20)	62	45
4	7	3.500	(80)	212	50
5	2	1.750	(20)	62	45
6	10	4.000	100	*	50
7	2	1.250	(10)	25	43**
8	7	3.000	100	*	50
9	2	1.250	(10)	25	43**
10	10	2.000	100	*	50
11	2	1.250	(10)	25	43**
12	7	4.000	100	*	50
	$\Sigma = 1h$				

*Para el intervalo esperado véase anexo 06.5

*Valor objetivo

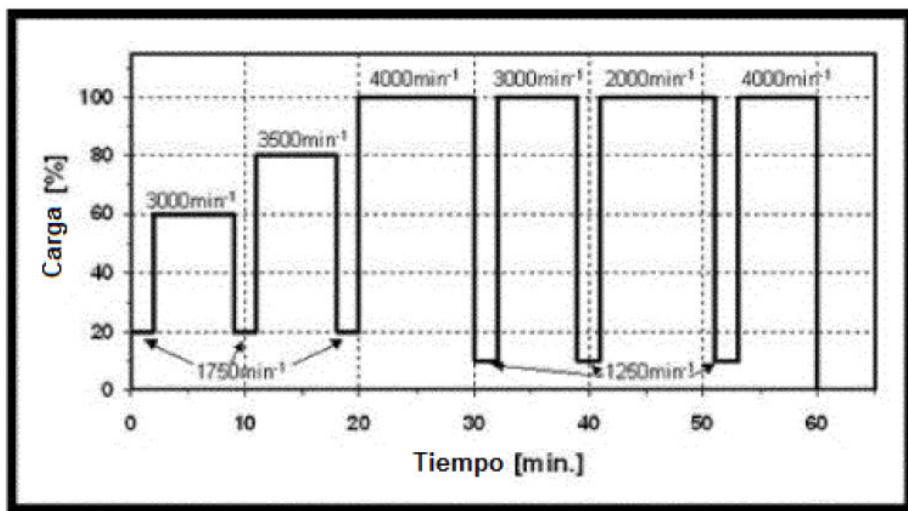


Fig.1

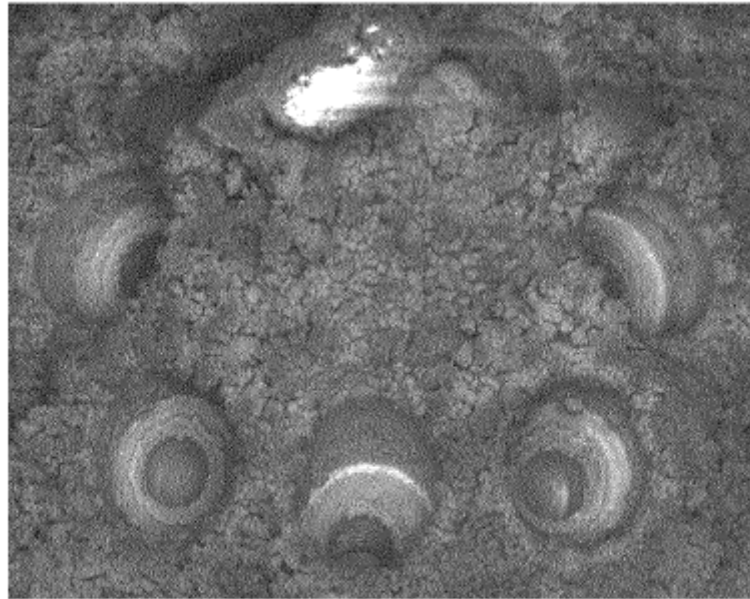


Fig. 2A

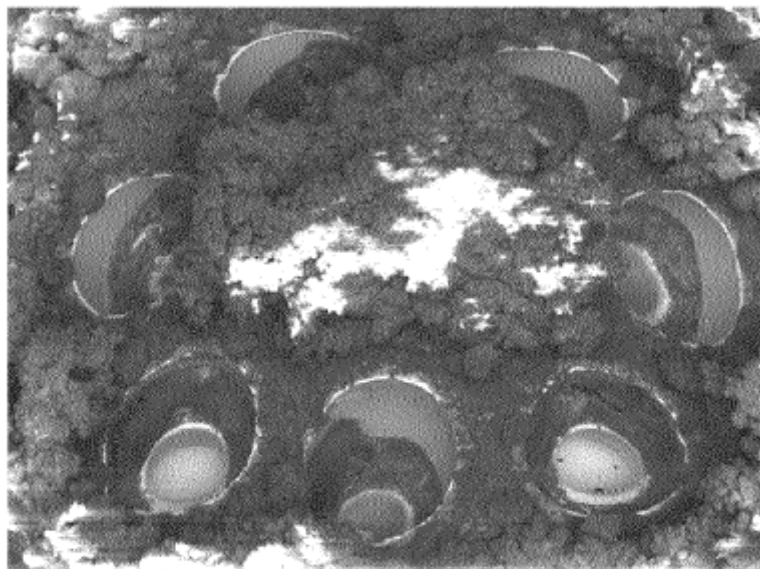


Fig. 2B

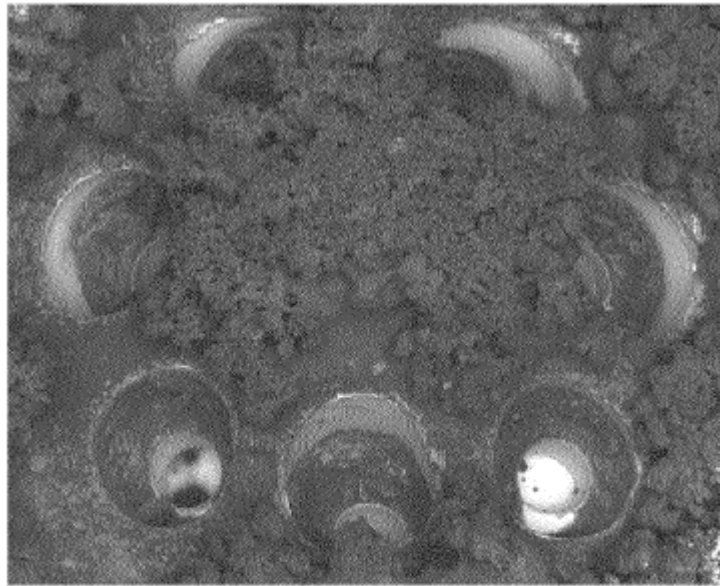


Fig. 2C

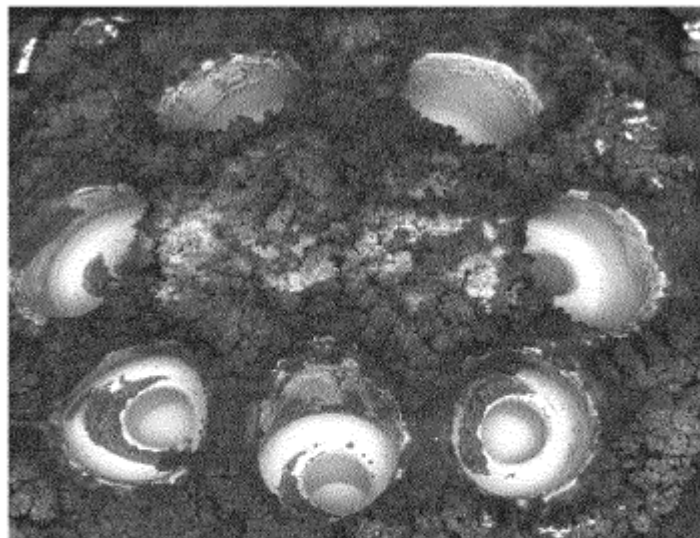


Fig. 2D