

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 013**

51 Int. Cl.:

C07D 265/16 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)
C10L 1/233 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)
C10M 133/48 (2006.01)
C10M 149/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2011 PCT/EP2011/071683**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076428**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2011 E 11793742 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2649054**

54 Título: **Politetrahydrobenzoxazinas y bistetrahydrobenzoxazinas y su uso como aditivos para combustible o aditivos para lubricante**

30 Prioridad:

09.12.2010 EP 10194307

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LANGE, ARNO;
 BÖHNKE, HARALD;
 GRABARSE, WOLFGANG;
 KÖNIG, HANNAH, MARIA;
 HANSCH, MARKUS;
 VÖLKEL, LUDWIG y
 GARCIA CASTRO, IVETTE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 643 013 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

Politetrahydrobenzoxazinas y bistetrahydrobenzoxazinas y su uso como aditivos para combustible o aditivos para lubricante

5 La presente invención se refiere a novedosas politetrahydrobenzoxazinas, que pueden ser definidas por el procedimiento de fabricación indicado abajo o de modo alternativo por la fórmula estructural I general indicada abajo. Las politetrahydrobenzoxazinas pueden estar presentes también en forma cuaternaria.

Además, la presente invención se refiere a novedosas bistetrahydrobenzoxazinas, que ocurren como productos intermedios en la fabricación de las politetrahydrobenzoxazinas.

10 Además, la presente invención se refiere al uso de las politetrahydrobenzoxazinas y las bistetrahydrobenzoxazinas como aditivos para combustibles o aditivos para lubricantes, en particular como aditivos detergentes para combustibles diésel, sobre todo para motores diésel de inyección directa, así como concentrados de aditivos, composiciones combustibles y composiciones lubricantes, que contienen las politetrahydrobenzoxazinas o bistetrahydrobenzoxazinas.

15 En los motores diésel de inyección directa, se inyecta el combustible mediante una boquilla de inyección de varias perforaciones que alcanza directamente la cámara de combustión del motor y se distribuye con máxima finura (se nebuliza), a diferencia de la forma como el combustible es introducido en una cámara previa o cámara de nebulización en el motor (cámara) diésel clásico. La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su elevado desempeño para motores diésel y un no obstante bajo consumo. Además, estos motores alcanzan un muy elevado momento de torsión, ya a bajas revoluciones.

20 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 de inyección unitario o sistema de bomba unitaria) y el sistema de carril común.

25 En el sistema de carril común se impulsa el combustible diésel desde una bomba con presiones de hasta 200 MPa en una tubería de alta presión, el "carril común". Partiendo del carril común se dirigen ramificaciones hasta los diferentes inyectores, los cuales inyectan directamente el combustible 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 puede ser dividida esencialmente en tres grupos: (1.) inyección previa, mediante la cual se alcanza esencialmente una combustión más suave, de modo que se reducen sonidos duros de combustión ("clavos") y la operación del motor parece silenciosa; (2.) inyección principal, la cual es responsable en particular de un buen curso del momento de torsión; y (3.) inyección posterior, que cuida en particular por un bajo valor de óxidos de nitrógeno en el gas de escape. Por regla general, en esta inyección posterior no se quema el combustible, sino que se evapora por el calor residual en el cilindro. La mezcla de gas de escape/combustible que se forma 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.

35 En el sistema de inyección de carril común, mediante la inyección variable individual en los cilindros puede influirse positivamente en la emisión de sustancias dañinas 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 los motores equipados con sistemas de inyección de carril común de la norma Euro 4, pueden ser suficientes teóricamente también sin filtros adicionales de partículas.

40 En motores diésel modernos de carril común, bajo determinadas condiciones, por ejemplo en el uso de combustibles que tienen biodiesel o de combustibles con contaminantes metálicos como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos metálicos, pueden formarse residuos en las aberturas del inyector, que influyen negativamente en el comportamiento de inyección del combustible y con ello perjudican el desempeño del motor, es decir en particular reducen el desempeño, pero también deterioran parcialmente la combustión. La formación de residuos es reforzada aún por desarrollos físicos de los inyectores, en particular por los cambios de la geometría de las boquillas (aberturas cónicas, más estrechas con salida redondeada). Para un funcionamiento durable óptimo del motor e inyectores, tienen que impedirse o reducirse tales residuos en las aberturas de las boquillas, mediante aditivos adecuados para combustible.

50 En el documento WO 2009/040582 se describe el uso de un producto de la reacción de Mannich a partir de un aldehído, una poliamina y un fenol sustituido con un sustituyente, el cual exhibe un promedio de peso molecular inferior a 300, como aditivo diésel para el mejoramiento de la actividad del motor diésel, en particular la disminución en la pérdida de eficiencia del motor y la disminución de los depósitos en los inyectores.

En el documento WO 2009/040583 se describe el uso de una combinación de un producto de reacción de Mannich de un aldehído, una poliamina y un fenol sustituido con una poliisobutilsuccinimida como aditivo diésel, para el mejoramiento de la acción del motor, en particular la disminución de la pérdida de eficiencia en el motor y la reducción de los depósitos en los inyectores.

5 En el documento WO 2009/040584 se describe un combustible diésel que contiene metales, el cual como aditivo para mejorar la acción contiene un producto de reacción de Mannich de un aldehído, una poliamina de la estructura de una etilendiamina dado el caso sustituida, y un fenol sustituido. El mejoramiento de la acción consiste especialmente en la disminución de la pérdida de eficiencia en el motor, la reducción de los depósitos sobre los inyectores, la reducción de los depósitos en el filtro de combustible y la reducción del consumo de combustible.

10 En el documento WO 2009/040585 se describe el uso de un producto de la reacción de Mannich de un aldehído, una poliamina y un fenol sustituido, en el que la relación molar de fenol a poliamina en la mezcla de reacción es de por lo menos 1,5 : 1, como aditivo diésel para el mejoramiento de la acción del motor diésel, en particular la reducción en la pérdida de eficiencia del motor, la reducción de los depósitos sobre los inyectores, la reducción de depósitos en el filtro de combustible y la reducción del consumo de combustible.

15 El documento GB-A 2 468 130 manifiesta un combustible diésel, el cual contiene uno o varios aditivos que refuerzan la acción, del grupo de los productos de adición de Mannich-fenol-amoníaco-aldehído dado el caso poliméricos, las poliisobutilsuccinimidadas, los antioxidantes, las mezclas de poliisobutilsuccinimidadas con aceites vehículo de poliéter y los productos de adición de Mannich-fenol-poliamina-aldehído. Estos aditivos causan un mejoramiento de la acción del motor diésel y una reducción de los depósitos en el motor diésel.

20 En el documento WO 2008/027881 se describen sales de amonio cuaternario como productos de reacción de productos de adición de Mannich que exhiben un grupo amino terciario y son obtenibles a partir de un fenol sustituido, un aldehído y una amina, y un agente de cuaternización. Estas sales de amonio cuaternario son adecuadas, entre otros, como aditivos en combustibles.

25 Sin embargo, los sistemas de aditivos descritos en el estado de la técnica exhiben una serie de desventajas, en particular en motores diésel de inyección directa, sobre todo en aquellos con sistemas de inyección de carril común. Se presentan aún muy fuertes depósitos en los sistemas de inyección de los motores y el consumo de combustible así como la pérdida de eficiencia (pérdida de potencia) son aún muy altos. Además, los combustibles diésel a los que se han añadido sistemas de aditivos descritos en el estado de la técnica, exhiben aún propiedades a baja temperatura que requiere mejoramiento. Tampoco es todavía óptima la compatibilidad de los aceites para motor con los sistemas de aditivos descritos en el estado de la técnica.

30 Por ello, existe el objetivo de preparar aditivos para lubricante y para combustible mejorados en su efecto. El objetivo fue logrado mediante las politetrahidrobenzoxazinas y bistetrahidrobenzoxazinas descritas a continuación.

35 Las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención pueden ser definidas por su procedimiento de preparación. De acuerdo con ello, son objetivo de la presente invención politetrahidrobenzoxazinas, que son obtenibles mediante las etapas de reacción

40 (A) reacción de por lo menos una diamina de la fórmula general $H_2N-A-NH_2$, en la cual el eslabón puente A representa alquileo C_1 a C_{20} , el cual puede estar interrumpido por hasta 10 átomos de oxígeno y/o átomos terciarios de nitrógeno, alquilenilo C_2 a C_{20} , cicloalquileo C_5 a C_{20} , arileno C_6 a C_{20} o aralquileo C_7 a C_{20} , con por lo menos un aldehído C_1 a C_{12} y por lo menos un alcohol C_1 a C_8 a una temperatura de 20 a 80 °C, con disociación y eliminación de agua, en la que tanto el aldehído como también el alcohol son usados en cada caso más del doble de la cantidad molar frente a la diamina;

45 (B) transformación del producto de condensación de la etapa de reacción (A), con por lo menos un fenol, el cual porta por lo menos un sustituyente de cadena larga con 6 a 30 átomos de carbono, en relación estequiométrica de 1,2 : 1 a 3,5 : 1 frente a la diamina usada originalmente en la etapa (A), a una temperatura de 30 a 120 °C;

(C) calentamiento del producto de reacción de la etapa de reacción (B) a una temperatura de 125 a 280 °C por al menos 10 minutos.

50 El alquileo C_1 a C_{20} para el eslabón puente A representa eslabones puente de hidrocarburo saturados, lineales o con una o varias ramificaciones, con 1 a 20, en particular 1 a 10, sobre todo 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_5-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-(CH_2)_6-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_7-$ o $-(CH_2)_8-$.

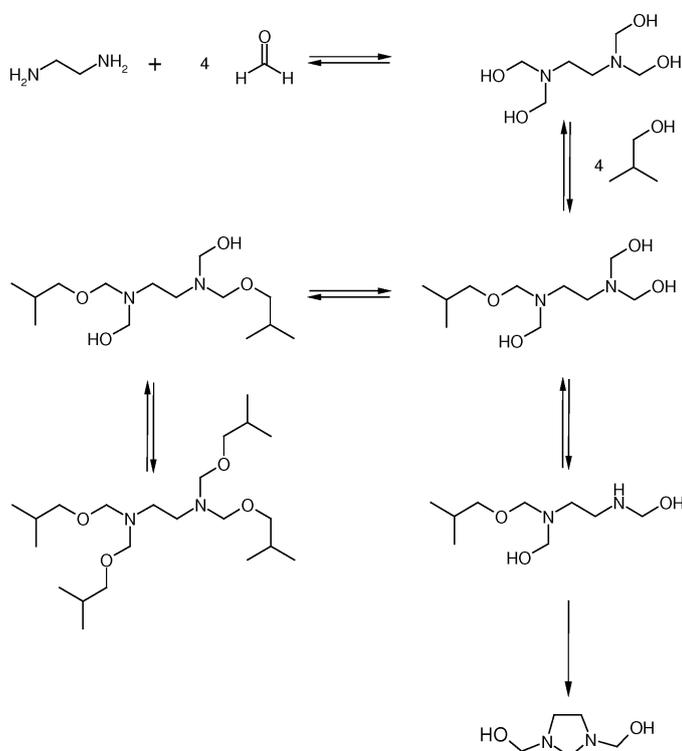
En el caso de una interrupción del eslabón puente de alquileo C_1 a C_{20} por hasta 10, en particular por hasta 4,

- sobre todo por uno o dos o tres átomos de oxígeno y/o átomos terciarios de nitrógeno, entran en consideración para A por ejemplo las siguientes estructuras: $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_2-$. Las cadenas laterales de átomos terciarios de nitrógeno que hacen interrupción están formadas comúnmente por radicales alquilo de C_1 a C_4 como metilo o etilo; en la ocurrencia de tales átomos terciarios de nitrógeno no se supera tampoco, con inclusión de cadenas laterales alquilo, el número máximo de 20 átomos de carbono, en particular de 10, sobre todo de 4.
- Alquenileno C_2 a C_{20} para el eslabón puente A representa eslabones puente de hidrocarburo con una o varias, en particular una insaturación, con 1 a 20, en particular 1 a 10, sobre todo 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH-CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH(CH}_3\text{)-CH}=\text{CH}-$ o $-\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}-$.
- Cicloalquileno C_5 a C_{20} , en particular cicloalquileno C_5 a C_8 , para el eslabón puente A representa por ejemplo 1,1-, 1,2- o 1,3-ciclopentileno, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-cicloheptileno o 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4- o 1,5-ciclooctileno, el cual pueden portar adicionalmente uno o varios sustituyentes alquilo C_1 a C_4 como grupos metilo o etilo, o representa una estructura dicitclohexilmetano con valencias libres en las posiciones 4 y 4' de los anillos ciclohexilo.
- Arlileno C_6 a C_{20} , en particular arileno C_6 a C_{14} , para el eslabón puente A representa por ejemplo orto-, meta- o para-fenileno, naftilenos, antracilenos, fenantrilenos o 4,4'-difenileno, que en sus núcleos aromáticos pueden portar adicionalmente uno o varios sustituyentes alquilo C_1 a C_4 como grupos metilo o etilo.
- Aralquileno C_7 a C_{20} , en particular aralquileno C_7 a C_{12} , para el eslabón puente A representa estructuras, cuya una valencia libre proviene de un átomo de carbono con hibridación sp^2 en un anillo aromático y cuyas otras dos valencias libres provienen de un átomo de carbono con hibridación sp^3 en una cadena lateral del anillo aromático como un núcleo fenilo o cuyas tres valencias libres provienen de átomos de carbono con hibridación sp^3 en diferentes cadenas laterales de un anillo aromático, por ejemplo orto-, meta- o para- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2-$, orto-, meta- o para- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2-$, orto-, meta- o para- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3-$, orto-, meta- o para- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_4-$ u orto-, meta- o para- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2-$.
- En una forma preferida de realización, las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención son obtenibles en la etapa de reacción (A) a partir de por lo menos una diamina con la fórmula general $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_x\text{-NH}_2$ [es decir $a = \text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-}$], en la cual x representa un número de 1 a 10. De modo particular se prefieren diaminas de la fórmula general $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_x\text{-NH}_2$, en la cual x representa un número de 1 a 8, en particular un número de 1 a 4, sobre todo el número 2. Para $x = 2$ la mencionada diamina es 1,2-etilendiamina.
- Como aldehídos C_1 a C_{12} , en particular aldehídos C_1 a C_7 , son adecuados por ejemplo formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, valeraldehído o benzaldehído. En una forma preferida de realización, las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención son obtenibles en la etapa de reacción (A) a partir de formaldehído o una forma polimérica de formaldehído como paraformaldehído o 1,3,5-trioxano.
- Como alcoholes C_1 a C_8 , en particular alcoholes C_1 a C_4 , son adecuados por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, isobutanol, tert.-butanol, n-pentanol, sec.-pentanol, isopentanol, tert.-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol o n-decanol así como también mezclas de tales alcoholes. En una forma preferida de realización, las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención son obtenibles en la etapa de reacción (A) a partir de por lo menos un alcohol C_3 o C_4 .
- La reacción de la diamina de la fórmula $\text{H}_2\text{N-A-NH}_2$ con el aldehído C_1 a C_{12} y el alcohol C_1 a C_8 ocurre por regla general desde temperatura ambiente hasta temperatura ligeramente elevada, es decir de 20 a 80 °C, en particular de 25 a 70 °C, sobre todo de 30 a 60 °C. Preferiblemente se trabaja en vacío débil, es decir desde 2 kPa hasta presión normal, en particular a 3 a 70 kPa, sobre todo a 4 a 50 kPa, para poder eliminar mejor de la mezcla de reacción el agua escindida -por ejemplo mediante destilación del azeótropo. Los ajustes de presión y temperatura óptimas dependen naturalmente del punto de ebullición del o de los alcohol(es) C_1 a C_8 usado(s). Se recomiendan los intervalos preferidos indicados anteriormente para el ajuste de la temperatura y la presión, en forma particular para el uso de alcoholes C_3 o C_4 .
- La reacción de la diamina de la fórmula $\text{H}_2\text{N-A-NH}_2$ con el aldehído C_1 a C_{12} y el alcohol C_1 a C_8 ocurre de manera ventajosa en un solvente orgánico inerte o una mezcla de tales solventes, en particular un hidrocarburo como hexano, ciclohexano, tolueno o xileno o un hidrocarburo halogenado como cloroformo o clorobenceno. En algunos casos ha probado ser conveniente, colocar previamente primero en el solvente inerte el aldehído C_1 a C_{12} y el alcohol C_1 a C_8 a temperatura ambiente o temperaturas tan baja como sea posible, después de eso añadir la diamina y entonces - dado el caso al vacío - calentar hasta la temperatura de reacción y eliminar el agua escindida. La duración de la reacción es normalmente de 1 a 10 horas.

En una forma preferida de realización, en la etapa de reacción (A) la relación estequiométrica de diamina a aldehído está en 1 : 4, en la que puede tolerarse una desviación de esta relación de hasta 10 %, y el alcohol es usado en la cantidad molar de por lo menos 3,5 veces, en particular 4 veces respecto a la diamina. El alcohol puede ser usado también en elevadas cantidades, es decir en exceso, por ejemplo en cantidad molar de 4 a 8 veces respecto a la diamina. La relación estequiométrica de diamina a aldehído está con ello normalmente en el intervalo de 1 : (3,6 - 4,4) o de (0,9 - 1,1) : 4, en particular de 1 : (3,9 - 4,1) o de (0,97-1,03) : 4.

En la etapa de reacción (A) se genera el agente activo mediante la transformación del fenol en la etapa de reacción (B), el cual por regla general representa una mezcla de la diamina parcial o totalmente hidroxialquilada, la cual puede estar presente formando éter en forma parcial o total con el alcohol C₁ a C₈, y dado el caso productos de reacción de anillo cerrado como imidazolodinas. Los componentes individuales de esta mezcla están comúnmente en mutuo equilibrio químico, de modo que en el sentido de la presente invención normalmente todos o casi todos los componentes de esta mezcla están disponibles para la siguiente reacción en la siguiente etapa de reacción (B).

Una mezcla así, que es obtenible por ejemplo mediante reacción de etilendiamina, formaldehído e isobutanol, es representada a continuación a modo de ejemplo con sus componentes:



El fenol usado en la etapa de reacción (B) porta como el por lo menos un sustituyente de cadena larga con 6 a 3.000 átomos de carbono, normalmente un correspondiente radical hidrocarbilo. Debería entenderse aquí por un radical hidrocarbilo un radical hidrocarburo con cualquier estructura, que sin embargo contiene cantidades menores de heteroátomos como átomos de oxígeno y/o de nitrógeno y/o átomos de halógenos y/o grupos funcionales como grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos éster de ácido, grupos ciano, grupos nitro y/o grupos sulfo. El mencionado radical hidrocarbilo de cadena larga puede ser de naturaleza saturada o insaturada; puede estar construido de modo lineal o ramificado; puede contener subestructuras aromáticas y/o heterocíclicas. La función primaria del por lo menos un sustituyente de cadena larga en el fenol es hacer las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención, más solubles en productos de petróleo como combustibles y lubricantes.

Este radical hidrocarbilo de cadena larga en el fenol es preferiblemente un radical hidrocarbilo con 6 a 30 átomos de carbono o un radical poliisobutilo con 16 a 3.000 átomos de carbono.

Como radicales hidrocarbilo con 6 a 30 átomos de carbono en el fenol entran en consideración por ejemplo radicales alquenilo C₆ a C₃₀, en particular radicales alquenilo C₇ a C₂₀, sobre todo radicales alquenilo C₈ a C₁₈, y en medida muy particular radicales alquenilo C₆ a C₃₀, en particular radicales alquilo C₇ a C₁₈, sobre todo radicales alquilo C₈ a C₁₂. El fenol puede portar uno, dos o tres de tales sustituyentes de cadena larga, preferiblemente el fenol porta un sustituyente de cadena larga así. Aparte de los sustituyentes de cadena larga, el fenol puede portar también aún uno, dos o tres radicales alquilo o alquenilo de cadena corta como radicales metilo, etilo, n-propilo,

isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, isobutilo, tert.-butilo, vinilo o alilo y/o uno, dos o tres grupos funcionales como átomos de halógeno, por ejemplo cloro o bromo, grupos nitro, grupos ciano, grupos carboxilo, grupos éster de ácido carboxílico o grupos sulfo, en los que el número total de sustituyentes en el fenol no es mayor a 5, preferiblemente no es mayor a 4, sobre todo en es mayor a 3.

- 5 Son ejemplos de los mencionados fenoles con por lo menos un sustituyente de cadena larga con 6 a 30 átomos de carbono, los fenoles con un radical n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, tert.-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, isotridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, oleilo, linolilo o linolenilo en posición orto- o para, además orto-cresol con uno de los radicales alquilo o alquenilo de
- 10 alquenilo de cadena larga mencionados anteriormente en posición 4 o 6, meta-cresol con uno de los radicales alquilo o alquenilo de cadena larga mencionados anteriormente en posición 2 o 6 así como fenoles con los radicales alquilo o alquenilo de cadena larga, mencionados anteriormente, iguales o diferentes, en posición 2 y 4.

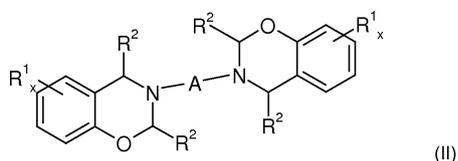
- En el caso de los radicales poliisobutilo estos comprenden preferiblemente 21 a 1.000, en particular 26 a 3.000 o en particular 26 a 500, sobre todo 30 a 3.000 o sobre todo 30 a 250 átomos de carbono o exhiben promedios aritméticos de peso molecular M_n de 183 a 42.000, preferiblemente 500 a 15.000, en particular 700 a 7.000, sobre
- 15 todo 900 a 3.000, de modo muy particular preferiblemente 900 a 1.100.

- El fenol puede portar uno, dos o tres de tales radicales poliisobutilo, preferiblemente el fenol porta uno de tales radicales poliisobutilo. Aparte de los radicales poliisobutilo, el fenol puede portar también aún uno, dos o tres radicales hidrocarbilo de cadena corta como radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo,
- 20 isobutilo, tert.-butilo, vinilo, alilo, n-pentilo, sec.-pentilo, isopentilo, tert.-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, tert.-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, isotridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, oleilo, linolilo o linolenilo y/o uno, dos o tres grupos funcionales como átomos de halógeno, por ejemplo cloro o bromo, grupos nitro, grupos ciano, grupos carboxilo, grupos éster de ácido carboxílico o grupos sulfo, en los que el número total de sustituyentes en el fenol no es mayor a 5,
- 25 preferiblemente no es mayor a 4, sobre todo no es mayor a 3.

En una forma preferida de realización, las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención son obtenibles en la etapa de reacción (B) a partir de por lo menos un fenol, el cual en posición para (posición 4) respecto al grupo hidroxilo, porta un radical alquilo C_8 a C_{12} o un radical poliisobutilo con 16 a 3.000 átomos de carbono.

- La transformación del producto de condensación de la etapa de reacción (A) con el por lo menos un fenol sustituido con cadena larga, ocurre de acuerdo con la etapa de reacción (B) a temperaturas más altas que en la
- 30 etapa de reacción (A), es decir a 30 a 120 °C, en particular a 35 a 105 °C, sobre todo 40 a 90 °C. Preferiblemente se trabaja a presión normal. La reacción ocurre de manera ventajosa en un solvente orgánico inerte o una mezcla de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición, por ejemplo Solvesso™ 100, 150, 200, 150 ND o 200 ND. La
- 35 duración de la reacción es normalmente de 1 a 10 horas. La relación estequiométrica de fenol a la diamina usada en la etapa de reacción (A), es preferiblemente 1,5 : 1 a 3,0 : 1, en particular 1,75 : 1 a 2,75 : 1, sobre todo 1,9 : 1 a 2,6 : 1.

El producto generado en la etapa de reacción (B) tiene o tiene predominantemente la estructura de una bistetrahidrobenzoxazina de la fórmula general II

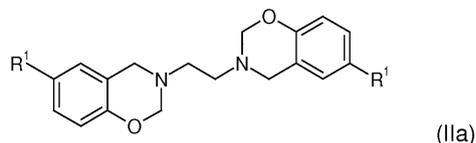


- 40 en la cual
- x representa el número 1, 2 o 3,
- R^1 define radicales hidrocarbilo C_1 a $C_{3.000}$, en los que cada núcleo de benceno porta por lo menos un radical hidrocarbilo,
- 45 R^2 define hidrógeno o radicales alquilo C_1 - a C_{11} iguales o diferentes y
- A significa un eslabón puente con 1 a 20 átomos de carbono,
- en la que R^1 son los sustituyentes del fenol usado, R^2 representa el radical del aldehído usado y A corresponde al

eslabón puente A en la fórmula general para la diamina H₂N-A-NH₂.

En los compuestos II pueden ocurrir también diferentes sustituyentes R¹, cuando en la etapa de reacción (B) se usan mezclas de diferentes fenoles.

5 Un ejemplo típico de una bistetrahidrobenzoxazina de la fórmula general II es el compuesto representado a continuación, de la fórmula IIa:

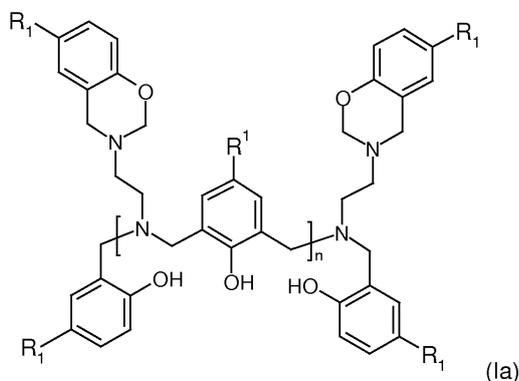


en la cual R¹ representa por ejemplo tert.octilo, n-nonilo, n-dodecilo o poliisobutilo con un M_n de 1.000.

10 La etapa de reacción (C) es realizada mediante calentamiento del producto de reacción de la etapa de reacción (B), a temperaturas claramente por encima de las de la etapa (B). Aquí se trabaja preferiblemente a 150 a 250 °C, en particular a 175 a 230 °C, sobre todo a 190 a 220 °C, y preferiblemente a presión normal. El calentamiento al intervalo de temperatura indicado ocurre por al menos 10 minutos, preferiblemente por al menos 30 minutos, sobre todo por 45 a 120 minutos. Al respecto, las bistetrahidrobenzoxazinas II forman polímeros esencialmente por

15 El calentamiento del producto de transformación de la etapa de reacción (B) de acuerdo con la etapa de reacción (C) ocurre de manera ventajosa en un solvente orgánico inerte o una mezcla de tales solventes, en particular un hidrocarburo aromático como tolueno, xileno o una mezcla técnica de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición, por ejemplo Solvesso™ 100, 150, 200, 150 ND o 200 ND.

20 Un ejemplo típico para una politetrahidrobenzoxazina formada en la etapa de reacción (C) es representada a continuación como compuesto de la fórmula general Ia:



Los sustituyentes R¹ tienen el significado indicado anteriormente; pueden ocurrir también diferentes sustituyentes R¹ en la molécula, cuando se usan mezclas de diferentes fenoles en la etapa de reacción (B). El número n de secuencia adopta normalmente valores de 2 a 10, en particular 4 a 8.

25 En las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención, los extremos de las cadenas laterales consisten usualmente en anillos cerrados de tetrahidrooxazina.

Las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente un peso molecular numérico medio (M_n) de 700 a 50.000, en particular de 1.500 a 25.000, sobre todo de 2.500 a 10.000, y un índice de polidispersidad (PDI) de 1,5 a 7,5, preferiblemente de 2,0 a 5,0.

30 Para la modificación o mejoramiento de la eficacia como aditivo para combustibles o lubricantes, las politetrahidrobenzoxazinas descritas pueden a continuación ser transformadas en cuaternarias. Por ello, son también objetivo de la presente invención las politetrahidrobenzoxazinas transformadas en cuaternarias, las cuales son obtenibles mediante las etapas de reacción (A), (B) y (C) descritas y adicionalmente la etapa

35 (D) de reacción de transformación en cuaternaria de una parte o de todas las funciones amino que pueden ser transformadas en cuaternarias, del producto de reacción de la etapa de reacción (C).

Las funciones amino que pueden ser transformadas en cuaternarias en las politetrahidrobenzoxazinas descritas son los átomos terciarios de nitrógeno.

5 Como agentes de cuaternización entran en consideración en principio todos los compuestos adecuados como tal. En una forma preferida de realización, las politetrahidrobenzoxazinas transformadas en cuaternarias de acuerdo con la invención son obtenibles en la etapa (D) de reacción mediante cuaternización con por lo menos un epóxido.

10 Preferiblemente este epóxido es un epóxido de hidrocarbilo, cuyos cuatro sustituyentes son iguales o diferentes y representan hidrógeno o radicales hidrocarbilo, en los que los radicales hidrocarbilo exhiben al menos 1 a 10 átomos de carbono y tiene que estar presente por lo menos un radical hidrocarbilo así. En particular estos radicales son alifáticos o aromáticos, como por ejemplo radicales alquilo C_1 a C_{10} lineales o ramificados o radicales aromáticos como fenilo o alquilfenilo C_1 a C_4 .

15 Como epóxidos de hidrocarbilo así son adecuados por ejemplo óxidos de alquileo alifáticos y aromáticos, como en particular óxidos de alquileo C_2 a C_{12} , por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (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 óxido de estireno dado el caso sustituido, en particular óxido de estireno u óxido de 4-metilestireno.

20 En el caso del uso de epóxidos como agentes de cuaternización, estos son usados normalmente en presencia de ácidos libres, en particular en presencia de ácidos protónicos libres como sobre todo con ácidos monocarboxílicos C_1 a C_{12} , por ejemplo ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico, o ácidos dicarboxílicos C_2 a C_{12} , por ejemplo ácido oxálico o ácido adípico, o también en ausencia de ácidos sulfónicos, por ejemplo ácido bencenosulfónico o ácido toluensulfónico, o ácidos minerales acuosos, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

25 Para la ejecución de la cuaternización, comúnmente se añade a la politetrahidrobenzoxazina de la etapa de reacción (C) al menos un epóxido, en particular en las cantidades estequiométricas necesarias, para alcanzar la cuaternización deseada. Por equivalente de átomo terciario de nitrógeno que puede ser transformado en cuaternario, pueden usarse por ejemplo 0,1 a 1,5 equivalentes, o 0,5 a 1,25 equivalentes de agente de cuaternización. En particular se usan fracciones aproximadamente equimolares de epóxido, para transformar en cuaternario un grupo amino. Para ello se trabaja aquí normalmente a temperaturas en el intervalo de 15 a 90 °C, en particular de 20 a 80 °C o de 30 a 70 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de 30 minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 24 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10 kPa a 2 MPa, como por ejemplo 100 a 1.000 kPa o 150 a 300 kPa de presión, en particular sin embargo aproximadamente a presión normal. En particular es conveniente una atmósfera de gas, por ejemplo nitrógeno.

35 En caso de ser necesario, para la cuaternización los reactivos pueden ser colocados previamente en un solvente alifático o aromático orgánico inerte adecuado o una mezcla de tales solventes, o estar presente aún una fracción suficiente de solvente de la etapa de reacción (C). Son ejemplos típicos de solventes adecuados los de la serie Solvesso™ mencionada previamente así como tolueno o xileno.

40 También es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de politetrahidrobenzoxazinas, que se caracteriza porque se ejecutan de manera sucesiva las etapas de reacción ya descritas en detalle anteriormente, a saber

45 (A) reacción de por lo menos una diamina de la fórmula general $H_2N-A-NH_2$, en la cual el eslabón puente A representa alquileo C_1 a C_{20} , el cual puede estar interrumpido por hasta 10 átomos de oxígeno y/o átomos terciarios de nitrógeno, alquilenilo C_2 a C_{20} , cicloalquilenilo C_5 a C_{20} , arileno C_6 a C_{20} o aralquilenilo C_7 a C_{20} , con por lo menos un aldehído C_1 a C_{12} y por lo menos un alcohol C_1 a C_8 a una temperatura de 20 a 80 °C, con disociación y eliminación de agua, en la que tanto el aldehído como también el alcohol son usados en cada caso en más del doble de la cantidad molar frente a la diamina;

(B) transformación del producto de condensación de la etapa de reacción (A), con por lo menos un fenol, el cual porta por lo menos un sustituyente de cadena larga con 6 a 3.000 átomos de carbono, en relación estequiométrica de 1,2 : 1 a 3,5 : 1 frente a la diamina usada originalmente en la etapa (A), a una temperatura de 30 a 120 °C;

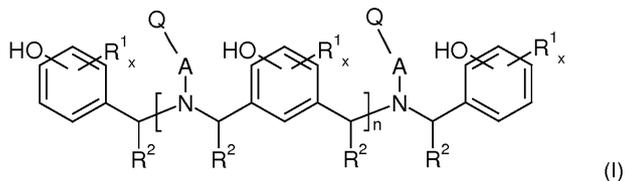
50 (C) calentamiento del producto de reacción de la etapa de reacción (B) a una temperatura de 125 a 280 °C por al menos 10 minutos.

En una forma preferida de realización, este procedimiento para la preparación de politetrahidrobenzoxazinas transformadas en cuaternarias, se caracteriza además porque se ejecutan de manera sucesiva las etapas de

reacción (A), (B) y (C) y adicionalmente la etapa de reacción ya descrita en detalle anteriormente, a saber

(D) cuaternización de una parte o de todas las funciones amino que pueden ser transformadas en cuaternarias, del producto de reacción de la etapa de reacción (C).

5 Las politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención pueden definirse de manera alternativa también por su estructura química general. De acuerdo con ello, son objetivo de la presente invención politetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general I



en la cual

10 x representa el número 1, 2, 3 o 4, en el que los valores para x en los diferentes anillos aromáticos, pueden ser diferentes,

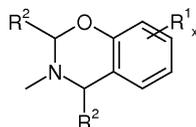
n representa un número entero de 2 a 10, en particular de 4 a 8,

R¹ define radicales hidrocarbilo C₁ a C₃.000 iguales o diferentes, en los que cada núcleo de benceno porta por lo menos un radical hidrocarbilo,

R² define hidrógeno o radicales alquilo C₁ a C₁₁ iguales o diferentes,

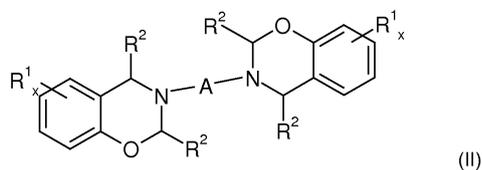
15 A significa un eslabón puente con 2 a 20 átomos de carbono y

Q define el radical unido a un átomo de nitrógeno de una unidad tetrahidrobenzoxazina, el cual puede estar presente en forma cíclica de acuerdo con la fórmula



20 en la que las variables R¹, R² y x tienen los significados mencionados anteriormente. Al respecto, R¹ son los sustituyentes del fenol usado en la etapa de reacción (B) descrita anteriormente, R² representa el radical del aldehído usado en la etapa de reacción (A) descrita anteriormente y A corresponde al eslabón de puente A en la fórmula general para la diamina H₂N-A-NH₂ usada en la etapa de reacción (A) descrita anteriormente.

25 Puesto que las bistetrahidrobenzoxazinas descritas como productos intermedios y también como potenciales aditivos para combustibles y lubricantes, representan compuestos novedosos, así mismo son objetivo de la presente invención las bistetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general II



en la cual

x representa el número 1, 2, 3 o 4, en el que los valores para x en los dos anillos aromáticos pueden ser diferentes,

30 R¹ define radicales hidrocarbilo C₁ a C₃.000 iguales o diferentes, en los que cada núcleo de benceno porta por lo menos un radical hidrocarbilo, elegido de entre el grupo consistente en radical poliisobutilo con 16 a 3.000 átomos de carbono, radicales n-nonilo, isononilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, isotridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, oleilo, linolilo o linolenilo,

R² define hidrógeno o radicales alquilo C₁ a C₁₁ iguales o diferentes y

A significa un eslabón puente con 2 a 20 átomos de carbono,

en la que R¹ son los sustituyentes del fenol usado en la etapa de reacción (B) descrita anteriormente, R² representa el radical del aldehído usado en la etapa de reacción (A) descrita anteriormente y A corresponde al eslabón puente A en la fórmula general, para la diamina H₂N-A-NH₂ usada en la etapa de reacción (A) descrita anteriormente.

5 Las politetrahidrobenzoxazinas y politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención y las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención son adecuadas de manera sobresaliente como aditivos para combustibles o aditivos para lubricantes. Los combustibles en los cuales pueden usarse las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención, como aditivos para combustible son aquí en particular gasolina y combustibles de destilado medio, aquí sobre todo combustibles diésel y aceite combustible.

10 En medida muy particular, como aditivos detergentes para combustibles diésel, son adecuadas las politetrahidrobenzoxazinas y politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención y las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención.

De modo especial en su propiedad como aditivo detergente para combustibles diésel, las politetrahidrobenzoxazinas y politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención y las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención encuentran uso como aditivos para la reducción o para evitar los depósitos en los sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de carril común, para la disminución de consumo de combustible en motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistema de inyección de carril común, y/o para minimizar la pérdida de eficiencia (pérdida de potencia) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección de carril común.

También es objetivo de la presente invención un concentrado de aditivo, que en combinación con otros aditivos para combustibles, en particular aditivos para combustibles diésel, contiene al menos una politetrahidrobenzoxazina o politetrahidrobenzoxazina cuaternizada de acuerdo con la invención o una bistetrahidrobenzoxazina de acuerdo con la invención.

25 Las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención están presentes en el concentrado de aditivos de acuerdo con la invención, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 100 % en peso, de modo particular preferiblemente de 1 a 80 % en peso y en particular de 10 a 70 % en peso, referida al peso total del concentrado.

30 Además es objetivo de la presente invención una composición de combustible, en particular una composición de combustible diésel, que contiene en una cantidad mayoritaria de un combustible base común, en particular un combustible diésel, una cantidad eficaz de al menos una politetrahidrobenzoxazina o politetrahidrobenzoxazina cuaternizada de acuerdo con la invención o una bistetrahidrobenzoxazina de acuerdo con la invención.

Además es objetivo de la presente invención una composición de lubricante, que en una cantidad mayoritaria contiene una formulación corriente de lubricante, una cantidad eficaz de al menos una politetrahidrobenzoxazina o politetrahidrobenzoxazina cuaternizada de acuerdo con la invención o una bistetrahidrobenzoxazina de acuerdo con la invención.

35 Como gasolinas entran en consideración todas las composiciones de gasolina comunes en el mercado. Como representantes típicos deberían mencionarse aquí los combustibles base Eurosuper de acuerdo con EN 228. Además, para la presente invención son posibles campos de uso también las composiciones de gasolina de la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698.

40 Como combustibles de destilado medio entran en consideración todas las composiciones comunes en el mercado de combustibles diésel y composiciones de aceites combustibles. Los combustibles diésel son comúnmente refinados de petróleo, que tienen por regla general un punto de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son usualmente destilados con un punto de 95% de hasta 360 °C o también más. Estos pueden ser también los denominados "diésel ultrabajo en azufre" o "diésel de ciudad", caracterizados por un punto de 95% de por ejemplo máximo 345 °C y un contenido de azufre máximo 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 diésel obtenibles mediante refinación, cuyos componentes principales representan parafinas de cadena larga, son adecuados aquellos que son obtenibles mediante gasificación de carbón o licuefacción de gases [combustibles "gas a líquido" (GTL)]. Son adecuadas también mezclas de los combustibles diésel mencionados previamente con combustibles regenerativos como biodiesel o bioetanol. Son de interés particular los actuales combustibles diésel con bajos contenidos de azufre, es decir con un contenido de azufre inferior a 0,05 % en peso, preferiblemente inferior a 0,02 % en peso, en particular de inferior a 0,005 % y en peso y en especial inferior a 0,001 % en peso de azufre. Los combustibles diésel pueden contener también agua, por ejemplo en una cantidad de hasta 20 % en peso, por ejemplo en forma de microemulsiones diésel-agua o como los denominados "diésel blancos".

Los aceites combustibles son por ejemplo refinados de petróleo pobres en azufre o ricos en azufre o destilados de lignito o de carbón bituminoso, que exhiben comúnmente un intervalo de ebullición de 150 a 400 °C. Los aceites combustibles pueden ser también aceite combustible estándar de acuerdo con DIN 51603-1, que posee un contenido de azufre de 0,005 a 0,2 % en peso, o son aceites combustibles pobres en azufre con un contenido de azufre de 0 a 0,005 % en peso. Como ejemplos de aceites combustibles se mencionan en particular aceites combustibles para instalaciones domésticas para combustión de aceite o aceite combustible EL.

Las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención puede ser añadidas bien sea al respectivo combustible base, en particular la gasolina o combustible diésel, solas o en forma de paquetes de aditivos para combustible, por ejemplo los denominados paquetes de desempeño diésel. Tales paquetes representan concentrados de aditivos para combustible y contienen por regla general, aparte de solventes, aún una serie de otros componentes como coaditivos, por ejemplo aceites vehículo, mejoradores de fluidez en frío, inhibidores de corrosión, desemulsificantes, sustancias para retirar el agua, antiespumantes, otros mejoradores del número de cetano, otros mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, promotores de disolución, marcadores y/o colorantes.

En una forma preferida de realización, la gasolina o combustibles diésel con aditivos comprenden aparte de las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención, como otros aditivos para combustibles, en particular por lo menos un (otro) aditivo detergente, denominado en lo sucesivo como componente (D).

Comúnmente se denominan como detergentes o aditivos (D) detergentes, los inhibidores de depósitos para combustibles. Preferiblemente los detergentes son sustancias anfífilas, que poseen por lo menos un radical hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000, en particular de 300 a 5.000, sobre todo de 500 a 2.500, y por lo menos un grupo polar, que es elegido de entre

(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;

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

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

(Df) grupos polioxi alqueno- C_2-C_4 , que están terminados por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato;

(Dg) grupos éster de ácido carboxílico;

(Dh) grupos derivados de ácidos succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

(Di) grupos generados por reacción de Mannich de fenoles sustituidos, con aldehídos y mono- o poliaminas.

El radical hidrocarburo hidrófobo en los aditivos detergentes anteriores, que cuidan de la suficiente solubilidad en la composición de aceite combustible, tiene un peso molecular numérico medio (M_n) de 85 a 20.000, en particular de 300 a 5.000, sobre todo de 500 a 2.500. Como radical hidrocarburo hidrófobo típico, en particular en compuestos con los grupos (Da), (Dc), (Dh) y (Di) polares, entran en consideración grupos alquilo o alqueno de cadena larga, en particular de polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con en cada caso $M_n = 300$ a 5.000, en particular 500 a 2.500, sobre todo 700 a 2.300.

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

Los aditivos que contienen grupos (Da) mono- o poliamino son preferiblemente polialqueno- o polialqueno- poliaminas a base de polipropeno o polibuteno o poliisobuteno convencionales (es decir con enlaces dobles ubicados predominantemente en el centro) con $M_n = 300$ a 5.000. Si para la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles ubicados predominantemente en el centro (usualmente en las posiciones β y γ), se ofrece la preparación mediante introducción de cloro y subsiguiente introducción de amina o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono, hasta dar carbonilo o compuesto de carboxilo y subsiguiente introducción de amina bajo condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la introducción de amina pueden usarse aquí aminas, como por ejemplo amoníaco, monoaminas o poliaminas, como

dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. En particular en el documento WO-A-94/24231 se describen los correspondientes aditivos a base de polipropeno.

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

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

10 Los aditivos que contienen grupos (Db) nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo, son preferiblemente productos de reacción de poliisobutenos del grado de polimerización promedio $P = 5$ a 100 o 10 a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en particular en los documentos WO-A-96/03367 y 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).

Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos (Dc) mono- o poliamino son en particular productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles a partir de preferiblemente poliisobuteno que exhibe predominantemente enlaces dobles terminales con $M_n = 300$ a 5.000, con amoníaco, mono- o poliaminas, como se describen en particular en el documento EP-A-476 485.

20 Los aditivos que tienen grupos (Dd) carboxilo o sus sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos son preferiblemente copolímeros de olefinas C_2 - C_{40} con anhídrido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo han reaccionado total o parcialmente hasta dar las sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos y un radical remanente de los grupos carboxilo ha reaccionado con alcoholes o aminas. A partir del documento EP-A-307 815 se conocen en particular tales aditivos. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste del asiento de la válvula y pueden, como se describe en el documento WOA-87/01126, ser usados de manera ventajosa en combinación con detergentes corrientes para combustible como poli(iso)-butenaminas o polieteramias.

25 Los aditivos que contienen grupos (De) ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos son preferiblemente sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos de un alquiléster de un ácido sulfosuccínico, como se describe en particular en el documento EP-A-639 632. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste del asiento de la válvula y pueden ser usados de manera ventajosa en combinación con detergentes corrientes para combustibles como poli(iso)butenaminas o polieteramias.

30 Los aditivos que contienen grupos (Df) polioxi-alquileo C_2 - C_4 son preferiblemente poliéteres o polieteramias, que son obtenibles mediante reacción de alcoholes C_2 - C_{60} , alcanodiolos C_6 - C_{30} , mono- o di-alquilaminas C_2 - C_{30} , alquil C_1 - C_{30} -ciclohexanoles o alquil C_1 - C_{30} -fenoles con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteramias, por subsiguiente introducción reductora de 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. En el caso de poliéteres, tales productos satisfacen también las propiedades de los aceites vehículo. Son ejemplos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

35 Los aditivos que contienen grupos (Dg) éster de ácido carboxílico son preferiblemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos 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 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 C. Son representantes típicos de los ésteres, adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitados de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del isotridecanol. Tales productos satisfacen también propiedades de aceites vehículo.

40 Los aditivos que contienen grupos (Dh) derivados de anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son preferiblemente los derivados correspondientes de anhídrido succínico sustituidos con alquilo o alquenilo y en particular los correspondientes derivados de anhídrido poliisobutenilsuccínico, que son obtenibles mediante reacción poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5.000, con anhídrido maleico, por vía térmica o mediante el poliisobuteno clorado. Aquí son de particular interés los derivados con poliaminas alifáticas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son por ejemplo grupos ácido carboxílico, amidas de monoaminas,

55

amidas de di o poliaminas, que aparte de la función amido exhiben aún grupos amino libres, derivados de ácidos succínico con una función ácido y una función amido, carboximidas con monoaminas, carboximidas con di- o poliaminas, que aparte de la función imido exhiben aún grupos amino libres, o diimidas, que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácidos succínico. Tales aditivos para combustible son descritos en particular en el documento US-A-4 849 572.

Los aditivos detergentes del grupo (Dh) son preferiblemente los productos de reacción de anhídridos succínicos sustituidos con alquilo o alquileo, en particular de anhídridos poliisobutenilsuccínicos, con aminas y/o alcoholes. Con ello, se trata de derivados de anhídrido alquil-, alqueniil- o poliisobutenil-succínico con grupos amino y/o amido y/o imido y/o hidroxilo. Sobra decir que estos productos de reacción son obtenibles no sólo mediante uso de anhídrido succínico sustituido, sino también por uso de ácido succínico sustituido o derivados ácidos adecuados, como halogenuros o ésteres de ácido succínico.

Preferiblemente el combustible con aditivos comprende por lo menos un detergente a base de una succinimida sustituida con poliisobutenilo. De especial interés son las imidas con poliaminas alifáticas. Al respecto, son poliaminas particularmente preferidas etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, pentaetilenhexaamina y sobre todo tetraetilenpentaamina. El radical poliisobutenilo posee un peso molecular numérico medio M_n de preferiblemente 500 a 5.000, de modo particular preferiblemente de 500 a 2.000 y en particular de aproximadamente 1.000.

Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) generadas por la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son 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. En particular en el documento EP-A-831 141 se describen tales "bases Mannich de poliisobuteno".

Preferiblemente los mencionados aditivos (D) detergentes son usados junto con las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención, o en combinación con al menos un aceite vehículo.

Los aceites vehículo minerales adecuados son fracciones que surgen en el procesamiento del petróleo, como base lubricante pesada o aceites base, con viscosidades como por ejemplo de la categoría SN 500 - 2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxicanoles. Así mismo, es útil una fracción conocida como "aceite de hidrorruptura" y que surge en la refinación de petróleo (etapa de destilación al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, obtenible a partir de petróleo natural hidrogenado por vía catalítica bajo alta presión e isomerizado así como desparafinado). Así mismo, son adecuadas mezclas de los aceites vehículo minerales mencionados anteriormente.

Los ejemplos de aceites vehículo sintéticos adecuados son elegidos de entre: poliolefinas (polialfaolefinas o poliolefinas internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácidos carboxílicos con alcanoles de cadena larga.

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

Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferiblemente compuestos que contienen agrupaciones polioxi-C₂-C₄-alquileo, que son obtenibles mediante reacción de alcanoles C₂-C₆₀, alcanodioles C₆-C₃₀, mono- o di-alquil C₂-C₃₀-aminas, alquil C₁-C₃₀ ciclohexanoles o alquil C₁-C₃₀-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 amoniaco, monoaminas o poliaminas. En particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416 se describen tales productos. Por ejemplo, como polieteraminas pueden usarse poli-óxido de alquilen C₂-C₆-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 amoniaco.

Son ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos con alcanoles de cadena larga en particular ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbóxicos con alcanoles de cadena larga o polioles, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbóxicos 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. Los representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol y del isotridecanol, como por ejemplo di-(n- o iso-tridecil)ftalato.

Por ejemplo en los documentos DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 0 452 328 y EP-A 0 548 617 se describen otros sistemas adecuados de aceite vehículo.

5 Son ejemplos de aceites vehículo sintéticos particularmente adecuados los poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, como por ejemplo aproximadamente 5 a 30, unidades de óxido de alquileo C₃-C₆, como por ejemplo elegidos de entre óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de i-butileno, o mezclas de ellos. Son ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados los 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 C₆-C₁₈ de cadena recta o ramificada. Como ejemplos preferidos se mencionan tridecanol y nonilfenol.

10 Otros aceites vehículo sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, como se describen en el documento DE-A 101 02 913.

Los aceites vehículo preferidos son aceites vehículo sintéticos, en los que se prefieren particularmente poliéteres.

15 La composición de combustible de acuerdo con la invención contiene las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención en una cantidad comúnmente de 10 a 2.000 ppm en peso, de modo particularmente preferido de 20 a 1.000 ppm en peso, de modo más fuertemente preferido de 30 a 500 ppm en peso y en particular de 40 a 200 ppm en peso, por ejemplo de 50 a 150 ppm en peso.

20 Si las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención son añadidas al combustible en combinación con uno o varios (otros) aditivos detergentes del grupo (D), la cantidad total de estos dos tipos de aditivos es comúnmente de 10 a 3.000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente de 20 a 1.500 ppm en peso, con fuerte preferencia de 30 a 1.000 ppm en peso y en particular de 40 a 500 ppm en peso, por ejemplo de 50 a 300 ppm en peso.

Cuando se usa un aceite vehículo, entonces este es añadido al combustible con aditivo de acuerdo con la invención, en una cantidad preferiblemente de 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.

25 Como otros coaditivos, son mejoradores de fluidez en frío adecuados por ejemplo copolímeros de etileno con al menos otro monómero insaturado, por ejemplo como polímeros de etileno-vinilacetato.

Como otros coaditivos, son inhibidores adecuados de corrosión por ejemplo ésteres de ácido succínico, sobre todo con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados y etanolaminas sustituidas.

30 Como otros coaditivos, son desemulsificantes adecuados por ejemplo las sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos de fenol- y naftalensulfonatos sustituidos con alquilo y las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos grasos, además alcoholalcoxilatos, por ejemplo alcoholetoxilatos, fenolalcoxilatos, por ejemplo tert.-butilfenoletoxilatos o tert.-pentil-fenoletoxilatos, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo copolímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, polietileniminas y polisiloxanos.

35

Como otros coaditivos, son agentes adecuados para eliminar el agua por ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados.

Como otros coaditivos, son antiespumantes adecuados por ejemplo polisiloxanos modificados con poliéter.

40 Como otros coaditivos, son mejoradores adecuados del número de cetano y de la combustión, por ejemplo nitratos de alquilo, por ejemplo nitrato de ciclohexilo y en particular 2-etilhexilnitrato, y peróxidos, por ejemplo peróxido de di-tert.-butilo.

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

45 Como otros coaditivos, son desactivadores adecuados de metales por ejemplo derivados de ácido salicílico, por ejemplo N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

50 Como solventes son adecuados, en particular para paquetes de aditivos para combustibles, por ejemplo solventes orgánicos apolares, en particular hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "espíritu blanco" así como las mezclas técnicas de solventes de las denominaciones Shellsol® (fabricante: Royal Dutch / Shell Group), Exxol® (fabricante: ExxonMobil) y nafta solvente. Además entran aquí en consideración solventes orgánicos polares, sobre todo alcoholes como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol, en particular en mezcla con

los mencionados solventes orgánicos apolares.

Cuando los mencionados aditivos y/o solventes son usados en combustibles diésel o gasolina, son usados en las cantidades corrientes indicadas aquí.

5 Las politetrahidrobenzoxazinas y politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención y las
 10 bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención son adecuadas de manera particularmente ventajosa como
 aditivos para lubricantes. Se deben denominar aquí como lubricantes o composiciones de lubricantes los aceites
 para motores, aceites lubricantes, aceites de transmisión, aceite de interruptor y aceite para automatismo, y
 composiciones líquidas relacionadas, que sirven para la lubricación de partes con movimiento mecánico -
 mayormente metálicas. Las politetrahidrobenzoxazinas y politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con
 la invención y las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención actúan en las composiciones de
 lubricantes principalmente como aditivos dispersantes y/o como aditivos detergentes.

15 La composición lubricante de acuerdo con la invención contiene comúnmente las politetrahidrobenzoxazinas o
 politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo
 con la invención en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, preferiblemente 0,01 a 10 % en peso, en particular 0,05
 a 8 % en peso y sobre todo 0,1 a 5 % en peso, referida a la cantidad total de la composición lubricante.

20 Las composiciones lubricantes económicamente más importantes son aceites para motores así como aceites de
 transmisión, de interruptor y para automatismos. Los aceites para motor consisten corrientemente en aceites base
 minerales, los cuales contienen predominantemente componentes parafínicos y son fabricados mediante costosos
 procedimientos de elaboración y purificación en la refinería, con una fracción de aproximadamente 2 a 10 % en
 peso de aditivos (referida al contenido de sustancia activa). Para aplicaciones especiales, por ejemplo usos a
 elevada temperatura, los aceites base minerales pueden ser reemplazados parcial o completamente por
 componentes sintéticos como ésteres orgánicos, hidrocarburos sintéticos, como oligómeros de olefina, poli- α -
 olefinas o poliolefinas o aceites de hidrorruptura. Los aceites para motor tienen que exhibir también a elevadas
 25 temperaturas viscosidades suficientemente altas, para garantizar un efecto lubricante inobjetable y un buen sellado
 entre el cilindro y el pistón. Además, los aceites para motor tienen que estar provistos de sus propiedades de
 fluidez, de modo que también a bajas temperaturas el motor pueda ser iniciado sin problema. Los aceites para
 motor tienen que ser estables a la oxidación y permitir también bajo severas condiciones de trabajo sólo pocos
 productos de descomposición en forma líquida o sólida así como generar pocos depósitos. Los aceites para motor
 dispersan la materia sólida (comportamiento dispersante), impiden los depósitos (comportamiento detergente),
 30 neutralizan los productos ácidos de reacción y forman una película protectora de sellado sobre la superficie
 metálica en el motor. Los aceites para motor se caracterizan comúnmente según categorías de viscosidad
 (categorías SAE).

35 Los aceites para transmisión, para interruptor y para automatismos están compuestos, respecto a sus
 componentes base y aditivos, de modo similar a los aceites para motor. La transferencia de fuerza en el sistema
 de piñones de la transmisión ocurre en una elevada proporción por la presión del líquido en el aceite de
 transmisión, entre los dientes. De acuerdo con ello, el aceite de transmisión tiene que estar constituido de modo
 que resista altas presiones en el largo plazo, sin descomponerse. Aparte de las propiedades de viscosidad, son
 aquí de magnitud decisiva el sellado, resistencia a la presión, fricción, estabilidad al cizallamiento, tracción y
 comportamiento de penetración.

40 Los aceites para motor y aceites de transmisión, aceite de interruptor y aceites para automatismos contienen,
 aparte de las politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o
 las bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención, por regla general aún por lo menos uno, usualmente sin
 embargo algunos o todos los aditivos listados a continuación, en las cantidades comunes por regla general para
 ello aquí (las cuales están indicadas en paréntesis en % en peso, referidas a la totalidad de la composición
 45 lubricante):

- Antioxidantes (0,1 a 5 %):

50 Compuestos de azufre, por ejemplo productos de reacción de terpenos (α -pineno), aceites de resina o polibutenos
 de bajo peso molecular con azufre, dialquilsulfuros, dialquiltrisulfuros, polisulfuros, diarilsulfuros, tioles
 modificados, mercaptobencimidazoles, mercaptotriazinas, derivados de tiofeno, xantatos, dialquilditiocarbamatos
 de zinc, tioglicoles, tioaldehídos, dibencildisulfuro, alquilfenolsulfuros, dialquilfenolsulfuros o ácidos carboxílicos
 que tienen azufre.

Compuestos de fósforo, por ejemplo triaril- y trialquilfosfitos, dialquilésteres de ácido 3,5-di-tert.-butil-4-
 hidroxibencil-fosfónico o piperazidas de ácido fosfónico

Compuestos de azufre y fósforo, por ejemplo dialquilditiofosfatos de zinc (los dialquilditiofosfatos metálicos actúan

en aceites lubricantes también como inhibidores contra la corrosión y aditivos de alta presión) o productos de reacción de pentasulfuro de fósforo con terpenos (α -pineno, dipenteno), polibutenos, olefinas o ésteres insaturados.

5 Derivados de fenol, por ejemplo mono-, bis- o trisfenoles con impedimento estérico, fenoles polinucleares con impedimento estérico, polialquilfenoles, 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol o metilen-4,4'-bis(2,6-di-tert.-butilfenol) (los derivados de fenol son usados frecuentemente en combinación con antioxidantes a base de azufre o base de amina), aminas, por ejemplo aril-aminas como difenilamina, fenil- α -naftilamina o 4,4'-tetrametildiamino-difenilmetano.

10 Desactivadores de metales en sentido estrecho, por ejemplo N-saliciliden-etilamina, N,N'-disaliciliden-etilendiamina, N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina, trietilendiamina, ácido etilendiamintetraacético, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido glicólico, lecitina, tiadiazol, imidazol o derivados de pirazol.

15 • Mejoradores del índice de viscosidad (0,05 a 10 %), por ejemplo: poliisobutenos con un peso molecular de comúnmente 10.000 a 45.000, polimetacrilatos con un peso molecular de comúnmente 15.000 a 100.000, homo- y copolimerizados de 1,3-dienos como butadieno o isopreno con un peso molecular de comúnmente 80.000 a 100.000, copolimerizados de 1,3-dieno-estireno con un peso molecular de comúnmente 80.000 a 100.000, polímeros de anhídrido maleico-estireno en forma esterificada con un peso molecular de comúnmente 60.000 a 120.000, polímeros en forma de estrella con construcción en forma de bloque mediante unidades de dienos conjugados y monómeros aromáticos con un peso molecular de comúnmente 200.000 a 500.000, polialquilestirenos con un peso molecular de comúnmente 80.000 a 150.000, poliolefinas de etileno y propileno o terpolímeros de estireno-ciclopentadieno-norborneno con un peso molecular de comúnmente 60.000 a 140.000

20 • Reductores del punto de colocación (mejoradores de la fluidez en frío) (0,03 a 1 %), por ejemplo compuestos aromáticos y bicíclicos como naftaleno con diferentes radicales alquilo de cadena larga, polimetacrilatos con 12 a 18 átomos de carbono en el radical alcohol, un grado de ramificación entre 10 a 30 % molar y un promedio de peso molecular de 5.000 a 500.000, alquilfenoles de cadena larga y dialquilarilésteres de ácido ftálico o copolímeros de diferentes olefinas

25 • Detergentes (aditivos HD) (0,2 a 4 %), por ejemplo naftenatos de calcio, plomo, zinc y manganeso, dicloroestearatos de calcio, fenilestearatos de calcio, clorofenilestearatos de calcio, productos de sulfonación de alquilaromáticos como dodecilbenceno, sulfonatos de petróleo, sulfonatos de sodio, calcio, bario o magnesio, sulfonatos neutros, básicos y superbásicos, fenatos y carboxilatos, salicilatos, sales metálicas de alquilfenoles y alquilfenolsulfuros, fosfatos, tiofosfatos o derivados de ácidos alqueniulfosfónicos

30 • Dispersantes libres de cenizas (0,5 a 10 %), por ejemplo condensados de Mannich de alquilfenol, formaldehído y polialquilenpoliaminas, productos de reacción de anhídridos poliisobutenilsuccínicos con compuestos con varios grupos hidroxilo o poliaminas, copolimerizados de alquilmacrilatos con dietilaminoetil-metacrilato, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirridina o 2-hidroxiethyl-metacrilato o copolimerizados de vinilacetato-fumarato

35 • Aditivos para alta presión (aditivos para presión extrema) (0,2 a 2,5 %), por ejemplo parafinas cloradas con contenido de cloro de 40 a 70 % en peso, ácidos grasos clorados (en particular con grupos terminales triclorometilo), dialquihidrogenofosfitos, triarilfosfitos, arilfosfatos como tricresilfosfato, dialquifosfatos, trialquifosfatos como tributilfosfato, trialquifosfinas, ésteres de ácido difosfórico, nitroaromáticos, derivados de aminofenol del ácido naftenoico, ésteres de ácido carbámico, derivados de ácido ditiocarbámico, triazoles sustituidos en 1,2,3, mezclas de benzotriazol y anhídrido alquilsuccínico o anhídrido alquilmaleico, polímeros de 40 1,2,4-tiadiazol, disulfuro de morfolinobenzotiadiazol, alquilsulfuros clorados, olefinas sulfuradas, cloronaftaleno sulfurado, alquiltiocarbonatos clorados, sulfuros y polisulfuros orgánicos como bis-(4-clorobencil)-disulfuro y tetraclorodifenilsulfuro, tricloroacroleína-mercaptalos o en particular dialquiditiofosfatos de zinc (ZDDP)

45 • Reductores de fricción (modificadores de fricción) (0,05 a 1 %), en particular compuestos oleosolubles polares, que mediante adsorción generan una capa delgada sobre la superficie de fricción, por ejemplo alcoholes grasos, amidas grasas, sales de ácidos grasos, alquilesteres de ácidos grasos o glicéridos de ácidos grasos

• Aditivos antiespuma (0,0001 a 0,2 %), por ejemplo siliconas líquidas como poldimetilsiloxanos o polietilenglicoléter y -sulfuros

50 • Desemulsificantes (0,1 a 1 %), por ejemplo dinonilnaftalinsulfonatos en forma de sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos

• Inhibidores de corrosión (también denominados como desactivadores de metales) (0,01 a 2 %), por ejemplo aminas terciarias y sus sales, iminoésteres, amidoximas, diaminometanos, derivados de ácidos grasos saturados o insaturados con alcanolaminas, alquilaminas, sarcosinas, imidazolinas, alquilbenzotriazoles, derivados de

5 dimercaptotiadiazol, diarilfosfatos, ésteres de ácido tiofosfórico, sales neutras de alquil n-C₈-C₁₈ aminas primarias o cicloalquilaminas con dialquilfosfatos con grupos alquilo C₅-C₁₂ ramificados, sulfonatos neutros o básicos de metales alcalinotérreos, naftenatos de zinc, mono y dialquilarilsulfonatos, dinonilnaftalensulfonatos de bario, lanolina (grasa de lana), sales de metales pesados del ácido naftenoico, ácidos dicarboxílicos, ácidos grasos

10 • Emulsificantes (0,01 a 1 %), por ejemplo ácidos carboxílicos de origen natural insaturados de cadena larga, ácidos naftenoicos, ácidos carboxílicos sintéticos, sulfonamidas, N-oleilsarcosina, ácido alcanosulfamidoacético, dodecibencenosulfonato, sales de amonio con alquilo de cadena larga como cloruro de dimetildodecibencilamonio, sales de imidazolinio, alquil-, alquilaril-, acil-, alquilamino- y acilaminopoliglicoles o mono- y dietanolaminas con acilo de cadena larga

• Colorantes y aditivos de fluorescencia (0,001 a 0,2 %)

• Agentes conservantes (0,001 a 0,5 %)

15 • Mejoradores del olor (0,001 a 0,2 %)

Las composiciones típicas de aceite para motor y de aceite de transmisión, de interruptor o para automatismos listas para el uso, en el marco de la presente invención, están compuestas de la siguiente forma, en las que los datos para los aditivos se refieren al contenido de sustancia eficaz y la suma de todos los componentes es siempre 100 % en peso:

20 • 80 a 99,3 % en peso, en particular 90 a 98 % en peso de base para aceite para motor o para transmisión, interruptor y automatismos (aceite mineral base y/o componentes sintéticos) incluyendo la fracción de solvente y diluyente para los aditivos

• 0,1 a 8 % en peso de politetrahidrobenzoxazinas o politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la invención o de bistetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la invención

25 • 0,2 a 4 % en peso, en particular 1,3 a 2,5 % en peso de detergentes del grupo (d)

• 0,5 a 10 % en peso, en particular 1,3 a 6,5 % en peso de dispersantes del grupo (e)

• 0,1 a 5 % en peso, en particular 0,4 a 2,0 % en peso de antioxidantes del grupo (a) y/o aditivos para alta presión del grupo (f) y/o reductores de fricción del grupo (g)

• 0,05 a 10 % en peso, en particular 0,2 a 1,0 % en peso de mejoradores del índice de viscosidad del grupo (b)

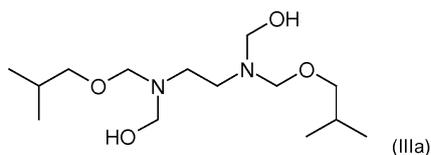
30 • 0 a 2 % en peso de los otros aditivos de los grupos (c) y (h) a (n)

La invención es ilustrada en más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

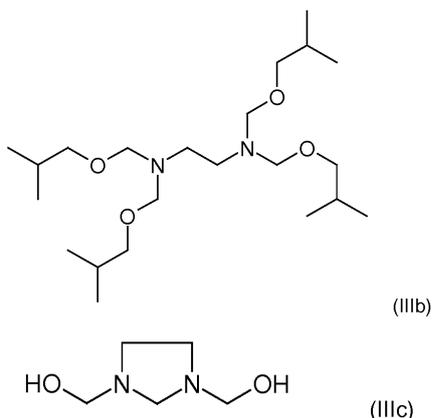
Ejemplos de preparación

Ejemplo 1 [etapa de reacción (A)]

35 Se suspendieron 250 g (3,37 mol) de isobutanol y 60 g (2,0 mol) de paraformaldehído a 20 °C en 250 g de ciclohexano. A continuación ocurrió la adición de 30 g (0,50 mol) de 1,2-etilendiamina. Se calentó bajo reflujo la mezcla de reacción al vacío a 8,3 kPa por 5 horas a 40 °C. Se eliminó en el azeótropo el agua escindida de la mezcla de reacción. Se determinó un rendimiento de 75 % de la cantidad de agua escindida. Después de separar por destilación el solvente ciclohexano y el exceso de isobutanol, se obtuvo una mezcla de producto con los compuestos IIIa, IIIb y IIIc (en la relación en peso de 1 : 0,7 : 0,4) como producto principal:



40



5 En esta mezcla de productos están presentes en cantidades secundarias todavía la correspondiente tetrakis-(hidroximetil)-etilendiamina que forma éter con isobutanol solo en una agrupación hidroximetilo y la correspondiente tris-(hidroximetil)-etilendiamina que forma éter con isobutanol sólo en un grupo hidroximetilo.

Esta mezcla de producto mostró en el espectro $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm) las siguientes señales esenciales:

para IIIa: 0,9 (m, $-\text{CH}_3$), 1,83 (m, $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 2,9 (s, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,25 (d, $-\text{OCH}_2-$) y 4,18 (s, $-\text{NCH}_2\text{O}-$);

para IIIb: 0,9 (m, $-\text{CH}_3$), 1,83 (m, $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 3,0 (s, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,25 (d, $-\text{OCH}_2-$) y 4,3 (s, $-\text{NCH}_2\text{O}-$);

para IIIc: 3,7 (s, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$) y 3,8 (s, $-\text{NCH}_2\text{N}-$).

10 Ejemplo 2 [etapa de reacción (B)]

La mezcla preparada en el ejemplo 1 fue disuelta junto con 262 g (1,0 mol) de 4-n-dodecilfenol en 525 g de Solvesso™ 150 y se calentó por 2 horas a 90 °C. A continuación se separó el solvente por destilación al vacío. Se tuvo como resultado una bistetrahidrobenzoxazina de la fórmula IIa ($\text{R}^1 = \text{n-dodecilo}$), la cual en el espectro $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm) mostró las siguientes señales:

15 0,5-1,6 (m, $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$), 3,0 (s, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 4,0 (s, $-\text{NCH}_2-$), 4,9 (s, $-\text{OCH}_2\text{N}-$), 6,7 (s, aromát. CH, posición meta), 6,8 y 7,0 (d, aromát. CH, posiciones orto y meta).

Ejemplo 3 [etapa de reacción (B)]

20 La mezcla preparada en el ejemplo 1 fue disuelta junto con 265 g (1,28 mol) 4-tert.-octilfenol en 520 g de tolueno y se calentó por 2 horas a 40 °C. A continuación se separó el solvente por destilación al vacío. Se tuvo como resultado una bistetrahidrobenzoxazina de la fórmula IIa ($\text{R}^1 = \text{tert.-octilo}$), la cual en el espectro $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm) mostró las siguientes señales:

1,3 (s, CH_3), 1,7 (s, $-\text{CH}_2-$), 3,0 (s, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 4,0 (s, $-\text{NCH}_2-$), 4,9 (s, $-\text{OCH}_2\text{N}-$), 6,9 (s, aromát. CH, posición meta), 7,1-7,3 (m, aromát. CH, posiciones orto y meta).

Ejemplo 4 [etapa de reacción (B)]

25 La mezcla preparada en el ejemplo 1 fue disuelta junto con 281 g (1,29 mol) de 4-n-nonilfenol en 520 g de tolueno y se calentó por 2 horas a 40 °C. A continuación se separó el solvente por destilación al vacío. Se tuvo como resultado una bistetrahidrobenzoxazina de la fórmula IIa ($\text{R}^1 = \text{n-nonilo}$), la cual en el espectro $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm) mostró las siguientes señales:

30 0,5-1,7 (m, $-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$), 3,0 (s, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 4,0 (s, $-\text{NCH}_2-$), 4,9 (s, $-\text{OCH}_2\text{N}-$), 6,7 (s, aromát. CH, posición meta), 6,8 y 7,0 (d, aromát. CH, posición orto y meta).

Ejemplo 5 [etapa de reacción (C)]

35 La bistetrahidrobenzoxazina del Ejemplo 2 fue disuelta en relación en peso de 1 : 1 en Solvesso™ 150 y se calentó por 1 hora a 205 °C. Después de separar por destilación al vacío el solvente, se tuvo como resultado una politetrahidrobenzoxazina de la fórmula Ia ($\text{R}^1 = \text{n-dodecilo}$, $n = \text{aproximadamente } 6$), la cual exhibía un promedio ponderado de peso molecular (M_w) de 4.600 g/mol, un peso molecular numérico medio (M_n) de 1.500 g/mol y un índice de polidispersidad (PDI) de 3,07 y en el espectro $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm) mostró las siguientes señales.

0,5-1,6 (m, $-(CH_2)_{11}CH_3$), 3,0 (s, $-NCH_2CH_2N-$), 4,0 (s, $-NCH_2-$), 4,9 (s, $-OCH_2N-$), 6,7 (s, aromát. CH, posición meta), 6,8 y 7,0 (d, aromát. CH, posiciones meta y orto).

Ejemplo de aplicación

5 Para la investigación de la influencia de los compuestos descritos sobre el desempeño de motores diésel de inyección directa operados con la composición de combustible de acuerdo con la invención, se determinó la pérdida de eficiencia (pérdida de potencia), siguiendo el procedimiento oficial de prueba CEC F-98-08. La pérdida de eficiencia es una medida directa de la formación de depósitos en los inyectores.

10 Se usó un motor diésel de inyección directa convencional con sistema de carril común. Para la ejecución económica de las determinaciones se eligió un ciclo corto de motor respecto al CEC F-98-08, es decir tiempo de trabajo de 12 horas por una vez, frente a tiempo de trabajo de 8 horas por cuatro veces, interrumpido por tiempo de reposo de 8 horas por tres veces del instructivo original de prueba. Además se usaron inyectores ya usados y limpiados. Se cumplieron todos los otros detalles de la prueba, como en el CEC F-98-08.

15 Como combustible se usó un combustible diésel común en el mercado, de la compañía Haltermann (RF-06-03 lote 12). Para estimular de manera artificial la formación de depósitos en los inyectores, se le añadió 2 ppm en peso de didodecanoato de zinc.

Como aditivo se usó el compuesto del Ejemplo 5.

La siguiente tabla muestra los resultados de las determinaciones de pérdida de potencia:

Número de prueba	Aditivo detergente	Dosificación [ppm en peso de sustancia activa]	Pérdida de potencia, 12 h [a 4.000 rpm]
20	Valor base	Sin	4,34 %
	1	Ejemplo 5 150	0.41 %
	2	Ejemplo 5 150	0.71 %

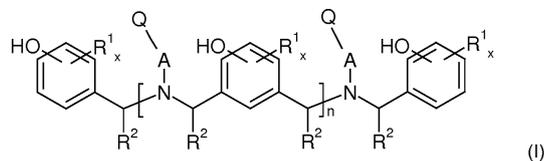
REIVINDICACIONES

1. Politetrahidrobenzoxazinas, obtenibles mediante las etapas de reacción

- (A) reacción de por lo menos una diamina de la fórmula general $H_2N-A-NH_2$, en la cual el eslabón puente A representa alquileno C_1 a C_{20} , el cual puede estar interrumpido por hasta 10 átomos de oxígeno y/o átomos terciarios de nitrógeno, alquencileno C_2 a C_{20} , cicloalquencileno C_5 a C_{20} , arileno C_6 a C_{20} o aralquencileno C_7 a C_{20} , con por lo menos un aldehído C_1 a C_{12} y por lo menos un alcohol C_1 a C_8 a una temperatura de 20 a 80 °C, con disociación y eliminación de agua, en donde tanto el aldehído como también el alcohol son usados en cada caso en más del doble de la cantidad molar frente a la diamina;
- 5 (B) transformación del producto de condensación de la etapa de reacción (A) con por lo menos un fenol, el cual porta por lo menos un sustituyente de cadena larga con 6 a 3.000 átomos de carbono, en relación estequiométrica de 1,2 : 1 a 3,5 : 1 frente a la diamina usada originalmente en la etapa (A), a una temperatura de 30 a 120 °C;
- 10 (C) calentamiento del producto de reacción de la etapa de reacción (B) a una temperatura de 125 a 280 °C durante al menos 10 minutos.
2. Politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con la reivindicación 1, obtenibles en la etapa de reacción (A) a partir de por lo menos una diamina de la fórmula general $H_2N-(CH_2)_z-NH_2$, en la cual z representa un número de 1 a 10.
- 15 3. Politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, obtenibles en la etapa de reacción (A) a partir de formaldehído o una forma polimérica de formaldehído.
4. Politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, obtenibles en la etapa de reacción (A) a partir de por lo menos un alcohol C_3 o C_4 .
- 20 5. Politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en las que en la etapa de reacción (A) la relación estequiométrica de diamina a aldehído es 1 : 4, en donde puede tolerarse una desviación de hasta el 10 % de esta relación y el alcohol es usado en cantidades molares de por lo menos 3,5 veces frente a la diamina.
6. Politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, obtenibles en la etapa de reacción (B) a partir de por lo menos un fenol, el cual porta en posición para respecto a los grupos hidroxilo, un radical alquilo C_8 a C_{12} o un radical poliisobutilo con 16 a 3.000 átomos de carbono.
- 25 7. Politetrahidrobenzoxazinas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 con un peso molecular numérico medio (M_n) de 700 a 50.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 1,5 a 7,5.
8. Politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas, obtenibles mediante las etapas de reacción (A), (B) y (C) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 y adicionalmente la etapa
- 30 (D) de reacción de cuaternización de una parte o de todas las funciones amino que pueden ser transformadas en cuaternarias del producto de reacción de la etapa de reacción (C).
9. Politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas de acuerdo con la reivindicación 8, obtenibles en la etapa de reacción (D) mediante cuaternización con por lo menos un epóxido.
- 35 10. Procedimiento para la preparación de politetrahidrobenzoxazinas, **caracterizado porque** se ejecutan las etapas sucesivas de reacción
- (A) reacción de por lo menos una diamina de la fórmula general $H_2N-A-NH_2$, en la cual el eslabón puente A representa alquileno C_1 a C_{20} , cicloalquencileno C_5 a C_{20} , arileno C_6 a C_{20} o aralquencileno C_7 a C_{20} , con por lo menos un aldehído C_1 a C_{12} y por lo menos un alcohol C_1 a C_8 a una temperatura de 20 a 80 °C, con disociación y eliminación de agua, en donde tanto el aldehído como también el alcohol son usados en cada caso en más del
- 40 doble de la cantidad molar frente a la diamina;
- (B) transformación del producto de condensación de la etapa de reacción (A) con por lo menos un fenol, el cual porta por lo menos un sustituyente de cadena larga con 6 a 3.000 átomos de carbono, en relación estequiométrica de 1,2 : 1 a 3 : 1 frente a la alquilendiamina usada originalmente en la etapa (A), a una temperatura de 30 a 120 °C;
- 45 (C) calentamiento del producto de reacción de la etapa de reacción (B) a una temperatura de 125 a 280 °C durante al menos 10 minutos.
11. Procedimiento para la preparación de politetrahidrobenzoxazinas cuaternizadas, **caracterizado porque** se ejecutan etapas sucesivas de reacción (A), (B) y (C) de acuerdo con la reivindicación 10 y adicionalmente la etapa

(D) de reacción de cuaternización de una parte o de todas las funciones amino que pueden ser transformadas en cuaternarias del producto de reacción de la etapa de reacción (C).

12. Politetrahydrobenzoxazinas de la fórmula general I



5 en la cual

x representa el número 1, 2, 3 o 4, en donde los valores para x en los diferentes anillos aromáticos, pueden ser diferentes,

n representa un número entero de 2 a 10,

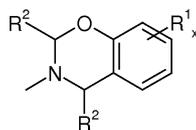
10 R¹ designa radicales hidrocarbilo C₁ a C_{3.000} iguales o diferentes, en los que cada núcleo de benceno porta por lo menos un radical hidrocarbilo C₆ a C_{3.000},

R² designa hidrógeno o radicales alquilo C₁ a C₁₁ iguales o diferentes,

A significa un eslabón puente con 2 a 20 átomos de carbono y

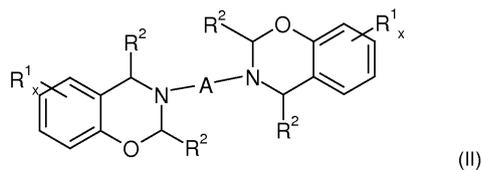
Q designa el radical unido a un átomo de nitrógeno de una unidad tetrahydrobenzoxazina, el cual puede estar presente en forma cíclica de acuerdo con la fórmula

15



en la que las variables R¹, R² y x tienen los significados mencionados anteriormente.

13. Bistetrahydrobenzoxazinas de la fórmula general II



20 en la que

x representa el número 1, 2, 3 o 4, en donde los valores para x en los dos anillos aromáticos pueden ser diferentes,

25 R¹ designa radicales hidrocarbilo C₁ a C_{3.000} iguales o diferentes, en donde cada núcleo de benceno porta por lo menos un radical hidrocarbilo, elegido de entre el grupo consistente en radical poliisobutilo con 16 a 3.000 átomos de carbono, radicales n-nonilo, isononilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, isotridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, oleilo, linolilo o linolenilo,

R² designa hidrógeno o radicales alquilo C₁ a C₁₁ iguales o diferentes y

A significa un eslabón puente con 2 a 20 átomos de carbono.

14. Uso de las politetrahydrobenzoxazinas o politetrahydrobenzoxazinas cuaternizadas o bistetrahydrobenzoxazinas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13 como aditivos para combustibles o aditivos para lubricantes.

30 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 como aditivo detergente para combustibles diésel.

16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15 como aditivo para reducir y/o impedir los depósitos en sistemas de inyección de motores diésel de 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/o para minimizar la pérdida de eficiencia (pérdida de potencia) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección de carril común.

5 17. Concentrado de aditivo, que contiene en combinación con otros aditivos para combustible, en particular aditivos para combustibles diésel, al menos una politetrahidrobenzoxazina o politetrahidrobenzoxazina cuaternizada o bistetrahidrobenzoxazina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13.

18. Composición de combustible, que contiene en una cantidad principal de un combustible base corriente, una cantidad eficaz de al menos una politetrahidrobenzoxazina o politetrahidrobenzoxazina cuaternizada o bistetrahidrobenzoxazina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13.

10 19. Composición de lubricante, que contiene en una cantidad principal de una formulación lubricante corriente, una cantidad eficaz de al menos una politetrahidrobenzoxazina o politetrahidrobenzoxazina cuaternizada o bistetrahidrobenzoxazina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13.