

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 470**

51 Int. Cl.:

C08F 8/44 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)
C08F 110/10 (2006.01)
C10M 133/56 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)
C10M 133/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2011 E 14172891 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2808350**

54 Título: **Compuestos de nitrógeno cuaternizados libres de ácido y su uso como aditivos en combustibles y lubricantes**

30 Prioridad:

06.07.2010 EP 10168622
12.05.2011 EP 11165920

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GRABARSE, WOLFGANG;
BÖHNKE, HARALD;
TOCK, CHRISTIAN;
RÖGER-GÖPFERT, CORNELIA y
VÖLKEL, LUDWIG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 655 470 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de nitrógeno cuaternizados libres de ácido y su uso como aditivos en combustibles y lubricantes

La presente invención se refiere al uso de compuestos de nitrógeno cuaternizados libres de ácido con epóxido como aditivo de combustible para disminuir o prevenir los depósitos en los sistemas de inyección de los motores diésel de inyección directa, especialmente en sistemas de inyección de conducto común "common-rail", para reducir el consumo de combustible de los motores diésel de inyección directa, especialmente de los motores diésel con sistemas de inyección de conducto común, y para minimizar la pérdida de potencia en los motores diésel de inyección directa, especialmente en los motores diésel con sistemas de inyección de conducto común.

Estado de la técnica:

En los motores diésel de inyección directa, el combustible es inyectado y distribuido ultrafinamente (nebulizado) mediante una tobera de inyección de múltiples agujeros que llega directamente a la cámara de combustión del motor, en lugar de ser introducido a una precámara o cámara de turbulencia, como en el caso del motor diésel tradicional (cámara). La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su rendimiento alto para motores diésel y no obstante bajo consumo de combustible. Más aún, estos motores alcanzan un par de fuerzas muy alto incluso a velocidades de giro bajas.

En la actualidad prácticamente se usan tres procedimientos para inyectar el combustible directamente a la cámara de combustión del motor diésel: la bomba de inyección de distribuidor tradicional, el sistema bomba-tobera (sistema de inyector unitario o sistema de bomba unitaria) y el sistema de conducto común o desde un conducto común.

En el sistema de conducto común, el combustible diésel es transportado por una bomba con presiones de hasta 2000 bar hacia un conducto de alta presión, el conducto común. Procediendo desde el conducto común, los conductos ramificados corren hacia los diferentes inyectores que inyectan el combustible directamente a la cámara de combustión. La presión del combustible siempre es aplicada al conducto común, el cual permite hacer una forma de inyección múltiple o una forma de inyección específica. En los demás sistemas de inyección, por el contrario, solo es posible una variación más pequeña en la inyección. La inyección en el conducto común se divide prácticamente en tres grupos: (1) preinyección, mediante la cual se obtiene combustión prácticamente más suave, de modo que se reducen los ruidos de la combustión áspera ("clavado") y parece como que los motores funcionan quietamente; (2) inyección principal, la cual es responsable especialmente de un buen perfil del par de fuerzas; y (3) inyección posterior, la cual garantiza especialmente un índice de NO_x bajo. En esta inyección posterior el combustible generalmente no se quema, pero en cambio se evapora con el calor residual que se encuentra en el cilindro. La mezcla de escape gas/combustible que se forma se transporta hacia el sistema de gas de escape, donde el combustible, en presencia de catalizadores apropiados, actúa como un agente reductor para los óxidos de nitrógeno NO_x.

La inyección individual para cada cilindro, variable en el sistema de inyección de conducto común puede influir positivamente en la emisión contaminante del motor, por ejemplo, la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y, especialmente, de partículas (hollín). Lo anterior hace posible, por ejemplo, que los motores equipados con sistemas de inyección de conducto común puedan cumplir la norma Euro 4, en teoría, incluso sin filtros de partículas adicionales.

En los motores diésel de conducto común modernos, bajo ciertas condiciones, por ejemplo cuando se usan combustibles que contienen biodiésel o combustibles que contienen impurezas metálicas como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo u otros compuestos metálicos, se pueden formar depósitos en los orificios del inyector, lo cual afecta de manera adversa el rendimiento de la inyección del combustible y por tanto perjudica al rendimiento del motor, es decir, reduce especialmente la potencia, pero en algunos casos empeora la combustión. La formación de depósitos se mejora más mediante otros desarrollos en la construcción del inyector, especialmente mediante el cambio de la geometría de las toberas (más angostas, orificios cónicos con salida redondeada). Para obtener un funcionamiento óptimo duradero del motor y los inyectores debe evitarse o disminuirse tales depósitos en los orificios de las toberas mediante aditivos de combustible apropiados.

El documento WO 2006/135881 describe sales de amonio cuaternizado que se preparan mediante la condensación de un agente acilante con sustituyentes hidrocarbilo y de un compuesto que contenga oxígeno o nitrógeno con un grupo amino terciario, y la cuaternización subsiguiente por medio de epóxido de hidrocarbilo en presencia de cantidades estequiométricas de un ácido, especialmente ácido acético. Las cantidades estequiométricas del ácido son necesarias para garantizar la apertura completa del anillo del agente cuaternizador epóxido y por tanto una cuaternización lo más cuantitativa posible. La reacción del agente acilante a base de ácido dicarboxílico, como puede ser el PIBSA que se usa en los ejemplos del presente documento, con una amina, como puede ser dimetilaminopropilamina (DMAPA), en condiciones de condensación, es decir, en condiciones de eliminación de agua, forma una DMAPA-succinimida que luego se cuaterniza con epóxido y ácido en cantidades equimolares en cada caso.

Siguiendo la enseñanza técnica del documento WO 2006/135881, se encuentra particularmente desventajosa la presencia de las cantidades estequiométricas del ácido, el cual es además absolutamente necesario para equilibrar

la carga para el detergente de imida cuaternizada que se encuentra en éste. Para disminuir el contenido de ácido de la imida o para eliminar completamente el ácido serían necesarias medidas adicionales del procedimiento las cuales harían que la preparación del producto sea más compleja y por tanto mucho más costosa. La imida cuaternizada con epóxido preparada de acuerdo con el documento WO 2006/135881, por tanto, sin purificación adicional, se usa en forma de sal carboxilato como un aditivo de combustible en las pruebas que se describen en la solicitud.

Por otra parte, no obstante, se sabe que los ácidos pueden ocasionar problemas de corrosión en los aditivos de combustible (véase, por ejemplo, Sugiyama et al, SAE International Technical Paper, Código de producto: 2007-01-2027, Fecha de publicación: 07/23/2007). El aditivo cuaternizado con epóxido que se proporciona de acuerdo con WO 2006/135881, por tanto, es afectado por riesgos significativos de aplicación, a priori debido al riesgo considerable de corrosión que existe. Además, el producto tiene algunas desventajas con respecto a la compatibilidad con el aceite para motor y propiedades de temperatura baja.

El documento WO 2009/040586 A1 y el documento WO 2009/140190 A1 divulgan la condensación de un anhídrido de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno y la cuaternización posterior con un epóxido de hidrocarbilo y un ácido y el uso de los productos preparados de este modo como aditivo para combustibles. El documento antiguo WO2010/132259 divulga en la parte experimental un procedimiento de preparación de un compuesto de nitrógeno cuaternizado, en el que a) a un anhídrido de ácido poliisobutenosuccínico se añade dimetilaminopropilamina, realizándose la reacción a una temperatura de 70 °C; y b) el producto de la etapa a) se cuaterniza, llevándose a cabo la cuaternización sin adición de donantes de H⁺ con óxido de propileno a 55 °C y con una duración de la reacción de 20 h.

En los sistemas de inyección de los motores diésel modernos los depósitos ocasionan problemas significativos de rendimiento. Es del conocimiento común que tales depósitos en los canales de aspersión pueden dar origen a una disminución en el flujo de combustible y por tanto pérdida de potencia. Los depósitos en la punta del inyector, por el contrario, deterioran la formación óptima de la neblina de combustible, y como resultado, ocasionan peor combustión y mayores emisiones y mayor consumo de combustible. Contrario a estos fenómenos de depositación "externa" tradicional, los depósitos "internos" (a los que se hace referencia en forma colectiva como depósitos internos de los inyectores diésel (IDID)) en partes específicas de los inyectores, como puede ser la aguja de la tobera, en el pistón de control, en el pistón de la válvula, en el asiento de la válvula, en la unidad de control y en las guías de estos componentes, también causan cada vez más problemas de rendimiento. Los aditivos tradicionales presentan acción inadecuada contra estos IDID.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar aditivos para combustible cuaternizados, mejorados, especialmente a base de anhídridos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, los cuales ya no tienen las desventajas mencionadas de la técnica anterior.

Breve descripción de la invención:

Ahora se ha encontrado que, sorprendentemente, el objetivo antes mencionado, puede lograrse proporcionando un procedimiento de adición, que se puede llevar a cabo en condiciones libres de ácido, para preparar aditivos que contengan nitrógeno cuaternizado con epóxido a base de anhídridos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo y compuestos que tienen grupos amino cuaternizables y son reactivos con estos, y mediante los productos de la reacción libres de ácido así obtenibles.

El régimen de reacciones sorprendentemente permite que la adición de ácido libre sea omitida, completa y especialmente de ácido prótico libre que, de acuerdo con la técnica anterior, necesariamente tiene que ser adicionado al reactivo cuaternizante óxido de alquileo. Lo anterior es porque el régimen del procedimiento inventivo, en virtud de la adición del compuesto cuaternizable que contiene nitrógeno en el anhídrido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo y la apertura del anillo anhídrido genera una función ácido de uniones intramoleculares, y se supone que, sin limitarse a esta consideración modelo que este grupo carboxilo generado intramolecularmente activa al óxido de alquileo en la reacción de cuaternización y, mediante la protonación del alcohol intermedio que se forma después de la adición del óxido de alquileo, forma el producto de la reacción como una estructura de betaína.

Sorprendentemente, los aditivos así preparados del uso de acuerdo con la invención son superiores en diversos aspectos a los aditivos de la técnica anterior que se preparan en una tradicional mediante la cuaternización de epóxido/ácido.

Descripción de las figuras:

La Figura 1 muestra la pérdida de potencia de diferentes combustibles diésel en la prueba del motor DW10. En particular, esto se demuestra para el combustible no aditizado (cuadros) y un combustible aditizado de acuerdo con la invención (rombos) en comparación con un combustible comparativo mezclado con el aditivo según el estado de la técnica en la misma dosis (triángulos).

Descripción detallada de la invención:**A1) Realizaciones**

Las siguientes realizaciones se describen con ello:

1. Procedimiento para preparar compuestos de nitrógeno cuaternizado, en el que
 - 5 a. un compuesto que contiene al menos un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno reactivo con el anhídrido, por ejemplo, un –OH y/o un grupo amino primario o secundario, y además que contenga al menos un grupo amino cuaternizable se añade a un compuesto anhídrido policarboxílico, especialmente un anhídrido policarboxílico o un anhídrido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo, especialmente un anhídrido policarboxílico sustituido con polialquileno, y
 - 10 b. el producto de la etapa a) se cuaterniza con un agente cuaternizante especialmente libre de donadores H⁺ y sobre todo libre de ácido.
2. Procedimiento de conformidad con la realización 1, en el que el compuesto anhídrido policarboxílico es un anhídrido di-, tri- o tetracarboxílico.
3. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que el compuesto anhídrido policarboxílico es el anhídrido de un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀.
4. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que el compuesto anhídrido policarboxílico contiene al menos un sustituyente hidrocarbilo de peso molecular alto, especialmente sustituyente polialquileno, que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo desde aproximadamente 200 hasta 10.000, por ejemplo 300 hasta 8.000, especialmente 350 hasta 5.000.
5. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que el compuesto reactivo con el anhídrido se selecciona de:
 - 20 a. mono- o poliaminas que estén sustituidas por hidroxihidrocarbilo de peso molecular bajo, especialmente hidroxialquilo de peso molecular bajo y tienen al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;
 - 25 b. poliaminas de cadena lineal o ramificada, cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas que tengan al menos un grupo amino primario o secundario (reactivo con el anhídrido) y que tengan al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;
 - c. piperazinas.
6. Procedimiento de conformidad con la realización 5, en el que el compuesto reactivo con el anhídrido se selecciona de:
 - 30 a. monoaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas por hidroxihidrocarbilo de peso molecular bajo, especialmente hidroxialquilo de peso molecular bajo y diaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo.
 - 35 b. diaminas de cadena lineal o ramificada, alifáticas que tengan dos grupos amino primarios; di o poliaminas que tengan al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario, di o poliaminas que tengan al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario; diaminas carbocíclicas aromáticas que tengan dos grupos amino primario; poliaminas heterocíclicas aromáticas que tengan dos grupos amino primario; heterociclos aromáticos o no aromáticos que tengan un primario y uno terciario.
7. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que el agente cuaternizado se selecciona de epóxidos, especialmente epóxidos sustituidos con hidrocarbilo.
8. Procedimiento de conformidad con la realización 7, en el que la cuaternización se efectúa sin la adición de un donador H⁺, especialmente sin la adición de ácido.
9. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la etapa a), es decir, la reacción de adición, se realiza a una temperatura de menos de aproximadamente 80 °C y especialmente a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 30 hasta 70 °C, en particular de 40 a 60 °C.
10. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la etapa a) se realiza durante un período de 1 minuto hasta 10 horas o 10 minutos hasta 5 horas o 10 minutos hasta 4 horas o 2 a 3 horas.
11. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la etapa
 - 50 b), es decir, la cuaternización, se realiza a una temperatura en el intervalo de 40 a 80 °C.
12. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la etapa

b) se realiza en un período de tiempo de 1 a 10 horas.

13. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la etapa

5

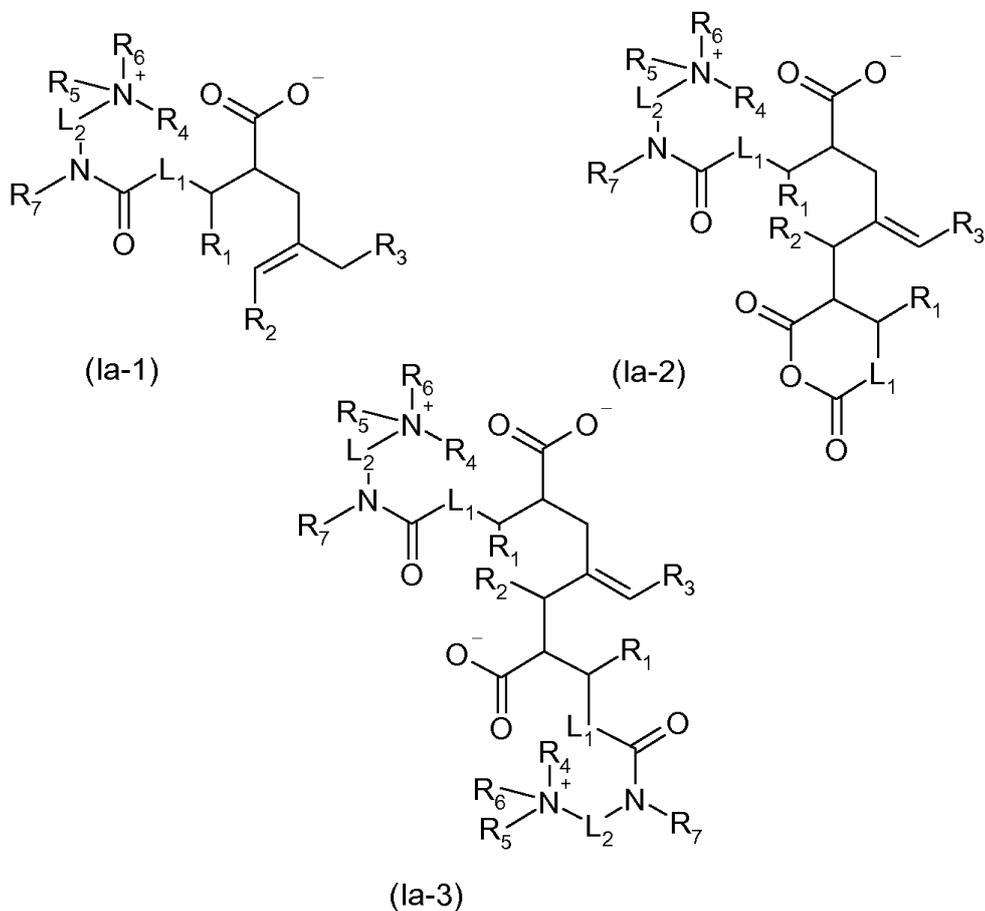
b) se realiza con un epóxido, especialmente un epóxido hidrocarbilo de peso molecular bajo, como agente cuaternizante en ausencia de (cantidades estequiométricas de) ácido libre (que no sea el compuesto ácido policarboxílico).

14. Procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores, en el que la reacción de acuerdo con la etapa a) y/o b) se efectúa en ausencia de un disolvente, en particular en ausencia de un disolvente prótico orgánico.

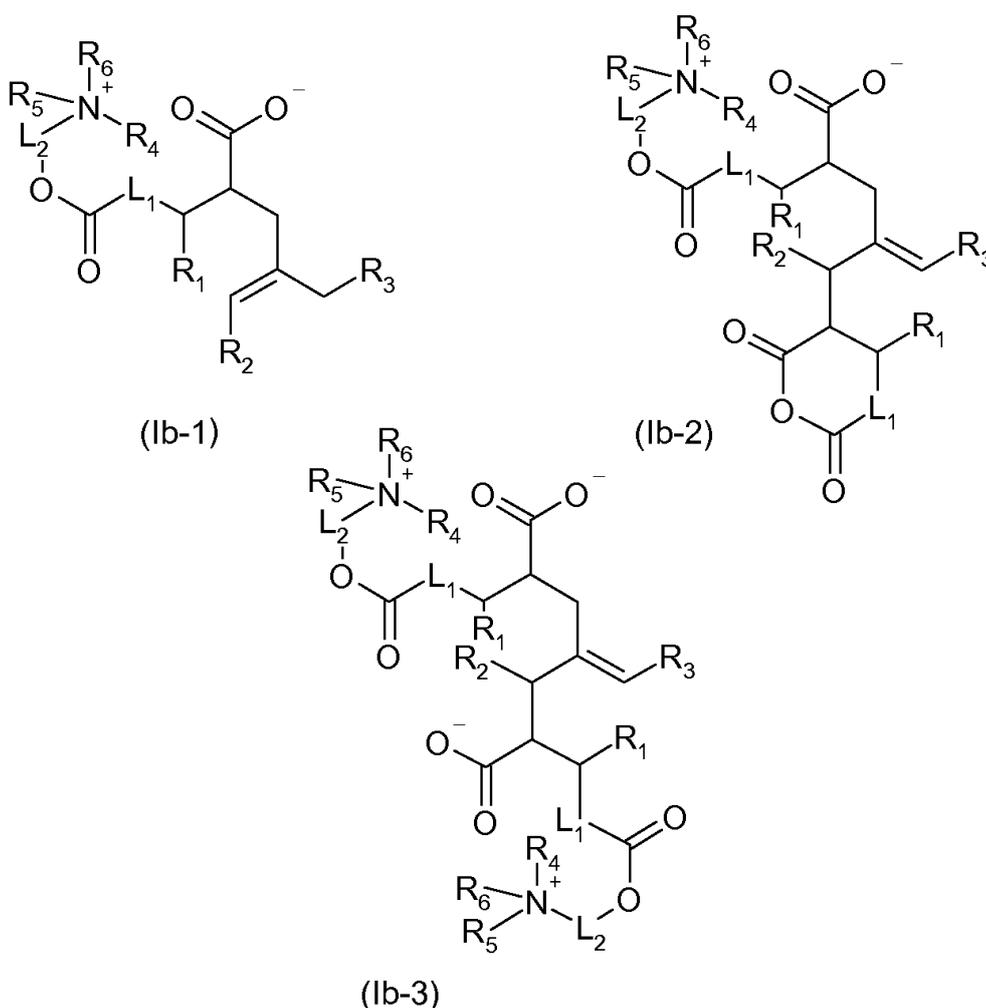
10

15. Compuesto de nitrógeno cuaternizado o producto de reacción obtenible por un procedimiento de conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriores.

16. Compuesto de nitrógeno cuaternizado o producto de reacción de acuerdo con la realización 15, que contiene al menos un compuesto de las fórmulas generales:



especialmente Ia-1, dado el caso en combinación con Ia-2 y/o Ia-3,



especialmente Ib-1, dado el caso en combinación con Ib-2 y/o Ib-3,

en las que

- 5 R₁ representa H o un resto hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada, que puede dado el caso estar mono- o poli-sustituido con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocarbilo y/o acilo o tiene uno o más grupos éter en la cadena hidrocarbilo, y, es especialmente H o hidrocarbilo de cadena corta, especialmente alquilo;
- 10 R₂ representa H o alquilo, R₃ representa hidrocarbilo, especialmente hidrocarbilo de cadena larga, por ejemplo, un resto polialquileno;
- al menos uno de los restos R₄, R₅ y R₆ es un resto introducido por cuaternización, especialmente un resto hidrocarbilo de peso molecular bajo o un resto hidrocarbilo sustituido con hidroxilo de peso molecular bajo y los restos restantes se seleccionan de restos hidrocarbilo de peso molecular bajo, de cadena lineal o ramificada, restos hidrocarbilo cíclicos, los cuales están dado el caso mono o polisustituidos y/o tienen uno o más heteroátomos;
- 15 R₇ representa H o un resto hidrocarbilo lineal o ramificado de peso molecular bajo que dado el caso puede estar mono o polisustituido, por ejemplo, di-, tri- o tetrasustituido con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocarbilo de peso molecular bajo y/o restos acilo, idénticos o diferentes o tienen uno o más grupos éter en la cadena hidrocarbilo, o R₇ junto con uno de los restos R₄, R₅ y R₆ forma un grupo puente, por ejemplo un grupo alquileno o alquenileno;
- 20 L₁ es un enlace químico o un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada, y L₂ es un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada que dado el caso lleva con uno o más heteroátomos, especialmente seleccionados de -O- y -NH-, o sustituyentes.

17. El compuesto de nitrógeno cuaternizado o el producto de reacción de acuerdo con la realización 15 o 16, el cual está prácticamente libre de donadores de H⁺, especialmente esencialmente libre de ácido, y especialmente no contiene ácidos inorgánicos ni ácidos orgánicos de cadena corta.

- 25 18. Uso de un compuesto de nitrógeno cuaternizado o de un producto de reacción de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 15 a 17 como un aditivo de combustible o aditivo de lubricante.

19. El uso de conformidad con la realización 18, como un aditivo detergente para combustibles diésel.

20. El uso de conformidad con la realización 18, como un aditivo antisedimentante seroso (WASA) para combustibles de destilado medio, especialmente combustibles diésel.

5 21. El uso de conformidad con la realización 19, como un aditivo para reducir o prevenir depósitos en los sistemas de inyección de los motores diésel de inyección directa, especialmente en los sistemas de inyección de conducto común, para reducir el consumo de combustible de los motores diésel de inyección directa, especialmente de los motores diésel con sistemas de inyección de conducto común y/o para llevar al mínimo la pérdida de potencia en los motores diésel de inyección directa, especialmente en los motores diésel con sistemas de inyección de conducto común.

10 22. El uso de conformidad con la realización 21, como un aditivo para controlar (impidiendo o reduciendo, especialmente en parte, prácticamente por completo o reduciendo completamente) los depósitos internos de los motores diésel (IDID), es decir, los depósitos en el interior del inyector; especialmente en los depósitos cerosos o tipo jabón y/o los depósitos poliméricos tipo carbón.

15 23. Un concentrado aditivo que contiene, en combinación con otros aditivos de combustible, especialmente aditivos de combustibles diésel, al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado o un producto de reacción de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 15 y 16.

24. Una composición combustible que contiene, en una cantidad principal de un combustible base acostumbrado, una cantidad eficaz (detergencia) de al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado o un producto de reacción de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 15 y 16.

20 25. Una composición lubricante que contiene, en una cantidad principal de un lubricante acostumbrado, una cantidad eficaz (detergencia) de al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado o un producto de reacción de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 15 y 16.

A2) Definiciones generales

25 Un "donador de H⁺" o "donador de protones" se refiere a cualquier compuesto químico que sea capaz de liberar un protón a un aceptor de protones. Los ejemplos son especialmente los ácidos próticos, pero también agua.

30 "Libre de ácido", en el contexto de la presente invención significa la ausencia de ácido inorgánico u orgánico de peso molecular bajo y/o del anión correspondiente de éste, e incluye la ausencia de adición del ácido durante el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, y más específicamente, la ausencia del ácido y/o del anión de éste en el producto de la reacción cuaternizado que se usa como el aditivo. La libertad de ácido incluye especialmente la ausencia de cantidades estequiométricas de tales ácidos y aniones de éstos (estequiometría con base en el agente cuaternizante que se use, como puede ser especialmente el epóxido), y existe especialmente cuando, con base en el agente cuaternizante epóxido que se use, el ácido libre o anión de éste está presente solo en cantidades subestequiométricas, por ejemplo, en proporciones molares de menos de 1:0.1 o menos de 1:0.01 o 35 1:0.001 o 1:0.0001 del agente cuaternizante al ácido. La libertad de ácido específicamente también incluye la ausencia completa de un ácido prótico inorgánico u orgánico y/o el anión de éste (es decir, cuando el ácido prótico y/o el anión de éste ya no puede detectarse por procedimientos analíticos). Un "ácido" en este contexto es especialmente un ácido prótico libre.

40 Los ejemplos de los "ácidos próticos" típicos incluyen ácidos inorgánicos o ácidos minerales como HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂CO₃, y ácidos carboxílicos orgánicos, especialmente ácidos monocarboxílicos del tipo RCOOH en el cual R es un resto hidrocarbilo de cadena corta.

Ácido "libre" o "no unido" significa que la función ácido no es parte de un compuesto cuaternizado por sí mismo, es decir, es en principio separable del compuesto cuaternizado, por ejemplo, por intercambio iónico.

Aniones "típicos" de los ácidos próticos son, por ejemplo aniones carboxilato, por ejemplo acetato y propionato.

45 Grupos nitrógeno o grupos amino "cuaternizables" incluyen especialmente los grupos amino primario, secundario y terciario.

50 Una "condensación" o "reacción de condensación" en el contexto de la presente invención describe la reacción de dos moléculas con eliminación de una molécula relativamente pequeña, especialmente de una molécula de agua. Cuando tal eliminación no puede ser detectada, más específicamente, no puede detectarse en cantidades estequiométricas, y las dos moléculas reaccionan no obstante, por ejemplo, con adición, la reacción en cuestión de las dos moléculas es "sin condensación".

Una "betaina" se refiere a una forma de sal específica de un compuesto químico que tiene una negativa y una carga positiva en una y la misma molécula, en donde la carga, no obstante, no puede ser eliminada por transferencia intramolecular de iones.

Las siglas "IDID" representan "depósitos internos del inyector diésel", como se observa en los motores diésel modernos. Aunque los depósitos tradicionales (externos) son depósitos tipo coque en la zona de las puntas de las agujas y los agujeros aspersores de las toberas de inyección, existe mientras tanto una acumulación de depósitos en el interior de las toberas de inyección, lo cual da origen a problemas de rendimiento significativos, por ejemplo bloqueo de las partes móviles internas de la válvula y empeoramiento o ausencia asociadas del control de la inyección de combustible, pérdida de potencia y similares. Los IDID ocurren en la forma de depósitos tipo cera o jabón (residuos de ácidos grasos y/o residuos de ácido alquil de C₁₂ o C₁₆ succínico detectables por procedimientos analíticos) o en forma de depósitos de carbono polimérico. Estos últimos, en particular exigen particularmente la eliminación/evitación de estos.

En ausencia de declaraciones a lo contrario, proceden las siguientes condiciones generales:

"Hidrocarbilo" puede ser interpretado ampliamente y comprende restos hidrocarburo de cadena lineal y ramificada, de cadena larga y de cadena corta, los cuales dado el caso pueden además contener heteroátomos, por ejemplo, O, N, NH, S, en la cadena de estos.

"Restos hidrocarbilo cíclicos" pueden comprender anillos aromáticos o no aromáticos y dado el caso tienen uno o más heteroátomos en el anillo seleccionados de O, S, N, NH.

Restos hidrocarbilo "de cadena larga" o "de peso molecular alto" tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de 85 a 20000, por ejemplo 113 a 10000 o de 200 a 10000 o 350 a 5000, por ejemplo 350 a 3000, 500 a 2500 u 800 a 1500. Más específicamente, esto se forma prácticamente a partir de unidades monoméricas de C₂₋₆, especialmente de C₂₋₄, como puede ser etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de éstos, donde los diferentes monómeros pueden estar copolimerizados en distribución aleatoria o como bloques. Estos restos hidrocarbilo de cadena larga también se conocen como restos polialquileno o restos polialquileno de C₂₋₆ o polialquileno de C₂₋₄. Los restos hidrocarbilo de cadena larga apropiados y la preparación de estos también están descritos, por ejemplo, en el documento WO2006/135881 y la literatura que se menciona en el mismo.

Los ejemplos de los restos polialquileno particularmente útiles son los restos poliisobutenilo obtenidos a partir de poliisobutenos con "reactividad alta" los cuales son notables por un elevado contenido de dobles enlaces terminales. Los dobles enlaces terminales son dobles enlaces alfa-olefínicos del tipo:



los cuales también se conocen en forma colectiva como dobles enlaces vinilideno. Los poliisobutenos de alta reactividad son, por ejemplo, poliisobutenos que tienen una proporción de dobles enlaces vinilideno mayor de 70 % mol, especialmente, mayor de 80 % mol o mayor de 85 % mol. Se da preferencia especialmente a los poliisobutenos los cuales tienen estructuras poliméricas homogéneas. Las estructuras poliméricas homogéneas las poseen especialmente aquellos poliisobutenos formados a partir de unidades isobuteno hasta un grado de al menos 85 % en peso, preferentemente hasta un grado de al menos 90 % en peso y más preferentemente hasta un grado de al menos 95 % en peso. Estos poliisobutenos de alta reactividad preferentemente tienen un peso molecular promedio en número dentro del intervalo antes mencionado. Además, los poliisobutenos de alta reactividad pueden tener una polidispersidad en el intervalo desde 1,05 hasta 7, especialmente de aproximadamente de 1,1 hasta 2,5, por ejemplo de menos de 1,9 o menos de 1,5. Por polidispersidad se entiende el cociente del peso molecular promedio en peso Mw dividido entre el peso molecular promedio en número Mn.

Los poliisobutenos de alta reactividad particularmente apropiados son, por ejemplo, las marcas Glissopal de BASF SE, especialmente Glissopal 1000 (Mn = 1000), Glissopal V 33 (Mn = 550) y Glissopal 2300 (Mn = 2300) y mezclas de estos. Otros pesos moleculares promedio en número se pueden establecer en una forma conocida, en principio, mezclando poliisobutenos de diferentes pesos moleculares promedio en número o por enriquecimiento extractivo de poliisobutenos de intervalos de peso molecular particulares.

"Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de peso molecular bajo" es, especialmente alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificada, dado el caso interrumpido por uno o más, por ejemplo 2, 3 o 4 grupos heteroátomos como puede ser -O- o -NH- o dado el caso pueden estar mono- o polisustituidos, por ejemplo, di, tri o tetrasustituidos.

"Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de bajo molecular bajo" es especialmente un grupo alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificada, dado el caso interrumpido por uno o más, por ejemplo 2, 3 o 4 grupos heteroátomo como puede ser -O- o -NH-, o dado el caso mono o polisustituidos, por ejemplo, di, tri o tetrasustituidos.

"Hidrocarbilo sustituido con hidroxilo" o "hidroxihidrocarbilo" represente especialmente los análogos sustituidos con hidroxilo de los restos alquilo o alqueno que se definen en la presente.

"Alquilo" o "alquilo inferior" representa especialmente restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que tienen 1 a 4, 1 a 6, 1 a 8, o 1 a 10 o 1 a 20 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo; y n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-decilo, y los análogos con ramificaciones sencillas o múltiples de estos.

"Hidroalquilo" representa especialmente los restos alquilo mono o polihidroxilados, especialmente monohidroxilados, análogos de los restos alquilo antes mencionados, por ejemplo los análogos monohidroxilados de los restos alquilo de cadena lineal o ramificada antes mencionados, por ejemplo, los grupos hidroalquilo lineales con un grupo hidroxilo primario, como puede ser hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo.

"Alqueno" representa restos hidrocarburo poliinsaturados, especialmente monoinsaturados, de cadena lineal o ramificada que tengan 2 a 4, 2 a 6, de 2 a 8, 2 a 10 o 2 a 20 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, por ejemplo, alqueno de C₂-C₆, como puede ser etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, y 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo.

"Hidroalqueno" representa especialmente restos alqueno mono o polihidroxilados, especialmente monohidroxilados, análogos de los restos alqueno antes mencionados.

"Alquiloxi" y "alquenoiloxi" representa especialmente análogos con enlaces oxígeno de los restos "alquilo" y "alqueno" antes mencionados.

"Alqueno" representa grupos puente hidrocarburos de cadena lineal o mono- o poli-ramificados que tengan 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, grupos alqueno de C₁-C₇ seleccionados de -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, (C₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o grupos alqueno C₁-C₄ seleccionados de -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-; o representa grupos alqueno C₂-C₆, tales como, por ejemplo, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(Et)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₂CH₃)₂-, -CH₂-CH(n-propilo)-, -CH(n-propil)-CH₂-, -CH(n-propil)-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(n-butilo)-, -CH(n-butil)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(n-propil)-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, o representa grupos alqueno de C₂-C₄, por ejemplo seleccionados de -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-,

"Alquenoileno" representa los análogos mono- o poliinsaturados, especialmente monoinsaturados de los grupos alqueno anteriores que tienen 2 a 10 átomos de carbono, especialmente alquenoileno de C₂-C₇ o alquenoileno de C₂-C₄, como puede ser -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-C(CH₃)=CH-.

"Acilo" representa restos obtenidos a partir de ácidos monocarboxílicos de C₁-C₂₄, especialmente C₁-C₁₂ o C₁-C₈, de cadena lineal o ramificada, dado el caso mono o poliinsaturados, dado el caso sustituidos, por ejemplo, los restos acilo útiles se obtienen a partir de los siguientes ácidos carboxílicos: ácidos saturados, como puede ser el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido n- e i-butírico, y ácido n- e i-valérico, ácido caproico, ácido undecanoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico y ácido melísico, ácidos monoinsaturados como puede ser ácido acrílico, ácido crotonico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido erúxico; y ácidos diinsaturados, como puede ser ácido sórbico y ácido linoleico. Cuando están presentes enlaces dobles en los ácidos grasos, estos pueden estar en la forma cis o en la forma trans.

"Restos hidrocarbilo cíclicos" comprende especialmente:

- cicloalquilo: restos carbocíclicos que tengan 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, cicloalquilo de C₃-C₁₂, como puede ser ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se da preferencia a ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, y también a ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentilmetilo, ciclopentiletilo, ciclohexilmetilo o de cicloalquilo de C₃-C₇, como puede ser ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclobutilmetilo, ciclopentiletilo, ciclohexilmetilo, donde el enlace al resto de la molécula puede ser a través de cualquier átomo de carbono apropiado;
- cicloalqueno: grupos hidrocarburo monocíclicos, mono-insaturados que tienen 5 a 8, preferentemente hasta 6 miembros del anillo de carbono, como puede ser ciclopenteno-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-ilo y ciclohexen-4-ilo;
- arilo: restos aromáticos mono- o policíclicos, preferentemente mono- o bicíclicos, dado el caso sustituidos que tengan 6 a 20, por ejemplo 6 a 10 átomos de carbono del anillo, por ejemplo fenilo, bifenilo, naftilo, como puede ser 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo, indenilo y fenantrenilo. Estos restos arilo pueden dado el caso llevar 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes idénticos o diferentes;
- arilalquilo: análogos sustituidos con arilo de los restos alquilo antes mencionados, donde arilo es del mismo modo como se define en lo anterior, por ejemplo, restos fenilalquilo de C₁-C₄ seleccionados de fenilmetilo o feniletilo;
- heterociclilo: restos heterociclos o heterociclilo de cinco a siete miembros, saturados, parcialmente insaturados o aromáticos (= heteroarilo o hetarilo) que contienen uno, dos, tres o cuatro heteroátomos del grupo de O, N y S. Por ejemplo, se pueden mencionar los siguientes grupos:
 - heterociclilo de 5 o 6-miembros, saturados o monoinsaturados, que contienen uno a dos átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o de azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o átomos de azufre como miembros del anillo, por ejemplo 2-tetrahidrofuranilo, 3-tetrahidrofuranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-tetrahidrotienilo, 1-pirrolidinilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinilo, 3-isotiazolidinilo, 4-isotiazolidinilo, 5-isotiazolidinilo, 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo, 2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 1-piperidinilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1,3-dioxan-5-ilo, 2-tetrahidropiranilo, 4-tetrahidropiranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-hexahidropiridazinilo, 4-hexahidropiridazinilo, 2-hexahidropirimidinilo, 4-hexahidropirimidinilo, 5-hexahidropirimidinilo y 2-piperazinilo;
 - heterociclilo aromático de cinco miembros que comprende, así como átomos de carbono, uno, dos o tres átomos de nitrógeno o uno o dos átomos de nitrógeno y un átomo de azufre o de oxígeno como miembros del anillo, por ejemplo, 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo y 1,3,4-triazol-2-ilo;
 - heterociclilo aromático de cinco miembros el cual tiene 1, 2, 3 o 4 átomos nitrógeno como miembros del anillo, como puede ser 1-, 2- o 3-pirrolilo, 1-, 3- o 4-pirazolilo, 1-, 2- o 4-imidazolilo, 1,2,3-[1H]-triazol-1-ilo, 1,2,3-[2H]-triazol-2-ilo, 1,2,3-[1H]-triazol-4-ilo, 1,2,3-[1H]-triazol-5-ilo, 1,2,3-[2H]-triazol-4-ilo, 1,2,4-[1H]-triazol-1-ilo, 1,2,4-[1H]-triazol-3-ilo, 1,2,4-[1H]-triazol-5-ilo, 1,2,4-[4H]-triazol-4-ilo, 1,2,4-[4H]-triazol-3-ilo, [1H]-tetrazol-1-ilo, [1H]-tetrazol-5-ilo, [2H]-tetrazol-2-ilo y [2H]-tetrazol-5-ilo;
 - heterociclilo aromático de 5 miembros el cual tiene un heteroátomos seleccionado de oxígeno y azufre, y dado el caso 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 3- o 4-isoxazolilo, 3- o 4-isotiazolilo, 2-, 4- o 5-oxazolilo, 2-, 4 o 5-tiazolilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo y 1,3,4-oxadiazol-2-ilo;
 - heterociclilo de 6 miembros que contiene, así como átomos de carbono, uno o dos, o uno, dos o tres átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,2,4-triazina-3-ilo, 1,2,4-triazina-5-ilo, 1,2,4-triazina-6-ilo y 1,3,5-triazina-2-ilo.

"Sustituyentes" para los restos que se especifican en el presente documento se seleccionan especialmente de grupos ceto, -COOH, -COO-alquilo, -OH, -SH, -CN, amino, -NO₂, alquilo o grupos alqueno.

55 A3) Compuestos anhídrido policarboxílico, como pueden ser especialmente los anhídridos policarboxílicos y los anhídridos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo:

El anhídrido que se usa se obtiene de cualquier ácido alifático di- o polibásico (por ejemplo, tri- o tetrabásico), especialmente de di-, tri- o tetracarboxílicos, y dado el caso está sustituido con uno o más (por ejemplo, 2 o 3), especialmente un resto alquilo de cadena larga y/o un resto hidrocarbilo de peso molecular alto, especialmente un resto un polialqueno. Los ejemplos son anhídridos de los ácidos policarboxílicos de C₃-C₁₀, como pueden ser los

ácidos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico, y los análogos ramificados de estos; y el ácido tricarboxílico anhidrocítrico. Los anhídridos también puede obtenerse a partir de los ácidos monoinsaturados correspondientes y la adición de al menos un resto alquilo de cadena larga y/o resto hidrocarbilo de peso molecular alto. Los ejemplos de los ácidos monoinsaturados apropiados son ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico.

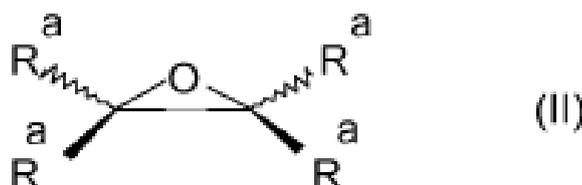
El resto hidrocarbilo de "de cadena larga" o "peso molecular alto" hidrófobo, que garantiza suficiente solubilidad del producto cuaternizado en el combustible tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 85 a 20000, por ejemplo 113 a 10000, o 200 a 10000 o 350 a 5000, por ejemplo, 350 a 3000, 500 a 2500, 700 a 2500, o 800 a 1500. Los restos hidrocarbilo hidrófobos comunes pueden ser los restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, por ejemplo, con un peso molecular promedio en número Mn desde 3500 hasta 5000, 350 a 3000, 500 a 2500, 700 a 2500 y 800 a 1,500.

Los anhídridos sustituidos con hidrocarbilo apropiados están descritos, por ejemplo, en los documentos DE 43 19 672 y WO 2008/138836.

Los anhídridos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo también comprenden las formas poliméricas, especialmente diméricas de tales anhídridos policarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo. Las formas diméricas comprenden especialmente dos grupos anhídrido ácido que pueden reaccionar independientemente con el compuesto de nitrógeno cuaternizable en el procedimiento de preparación.

A4) Agentes cuaternizadores:

El al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable se cuaterniza con al menos un agente cuaternizador seleccionado de epóxidos, especialmente epóxidos de hidrocarbilo:



en la que los restos R^a presentes en ésta son iguales o diferentes y son cada uno H o un resto hidrocarbilo, donde el resto hidrocarbilo tiene al menos 1 a 10 átomos de carbono. En particular, estos son restos alifáticos o aromáticos, por ejemplo restos alquilo de C_1 - C_{10} lineales o ramificados o restos aromáticos, como puede ser fenilo o alquil de (C_1 - C_4)fenilo.

Los epóxidos hidrocarbilo apropiados son, por ejemplo, los óxidos de alquileo alifáticos y aromáticos, como pueden ser especialmente los óxidos de alquileo de C_{2-12} , como puede ser óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1,2-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-penteno, óxido de 1,2-deceno u óxido de 4-metil-1,2-penteno; y también los óxidos de etileno sustituidos con compuestos aromáticos, como puede ser el óxido de estireno dado el caso sustituido, especialmente, óxido de estireno u óxido de 4-metil-estireno.

En el caso del uso de epóxidos como agentes cuaternizadores, estos se usan especialmente en ausencia de ácidos libres, especialmente en ausencia de ácidos próticos libres, como puede ser en particular de ácidos monocarboxílicos de C_1 - C_{12} , como puede ser el ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico, o ácidos dicarboxílicos de C_{2-12} , como puede ser el ácido oxálico o el ácido adípico; o incluso en ausencia de ácidos sulfónicos como puede ser el ácido bencensulfónico o ácido toluensulfónico, o de ácidos minerales acuosos como puede ser el ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. El producto de la cuaternización así preparado es de este modo "libre de ácido" en el contexto de la presente invención.

A5) Compuestos de nitrógeno cuaternizado o cuaternizable:

El compuesto de nitrógeno cuaternizable reactivo con el anhídrido se selecciona de:

- a. mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo que tengan al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado (por ejemplo, colina) o cuaternizable;
- b. poliaminas de cadena lineal o ramificada, cíclicas heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas que tengan al menos un grupo amino primario o secundario (reactivo con anhídrido) y que tengan al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado o cuaternizable;
- c. piperazinas.

El compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona especialmente de:

- a. mono-aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas

primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo;

- 5 b. diaminas alifáticas de cadena lineal o ramificada que tengan dos grupos amino primarios; di- o poliaminas que tengan al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario, di- o poliaminas que tengan al menos un grupo primario y al menos uno terciario, di- o poliaminas que tengan al menos un grupo amino primario y al menos uno cuaternario; diaminas carbocíclicas aromáticas que tengan dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas que tengan dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos que tengan un grupo amino primario y uno terciario.

Los ejemplos de las "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" apropiadas son aquellas proporcionadas con al menos un sustituyente hidroxialquilo, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes hidroxialquilo.

- 10 Los ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" incluyen: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, donde los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes, y también son como se define en lo anterior. El hidroxialquilo es especialmente, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

- 15 Por ejemplo, se pueden mencionar las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y especialmente las "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, donde los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y también son como se define en lo anterior. El hidroxialquilo es especialmente 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; el alquileo, es especialmente etileno, propileno o butileno.

- 20 Las "diaminas" apropiadas son alquilendiaminas, y los análogos sustituidos con N-alquilo de estas, como puede ser las alquilendiaminas N-monoalquiladas y las alquilendiaminas N,N- o N,N'-dialquiladas. El alquileo es especialmente alquileo de C₁-C₇ o de C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada como se define en lo anterior. El alquilo es, especialmente, alquilo de C₁-C₄ como se define en lo anterior. Los ejemplos son, en particular, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y los isómeros de éstos, pentadiamina e isómeros de esta, hexandiamina e isómeros de ésta, heptandiamina e isómeros de ésta, y también los derivados mono- o dialquilados, como puede ser, por ejemplo, mono o dialquilado de C₁-C₄, como puede ser metilado, por ejemplo, de los compuestos diamina antes mencionados, como puede ser, por ejemplo 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA), N,N-dietilaminopropilamina y N,N-dimetilamino-etilamina.

- 25 Las "poliaminas" de cadena lineal apropiadas son, por ejemplo, dialquilentriamina, trialquilentetramina, tetraalquilenpentamina, pentaalquilenhexamina y los análogos sustituidos con N-alquilo de éstos, como puede ser alquilenpoliaminas N-mono-alquiladas y las N,N- o N,N'-dialquiladas. El alquileo es especialmente alquileo de C₁₋₇ o de C₁₋₄ de cadena lineal o ramificada como se define en lo anterior. El alquilo es especialmente alquilo de C₁₋₄ como se define en lo anterior.

- 30 Los ejemplos son, especialmente, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, pentabutilenhexamina; y los derivados N,N-dialquilo de éstas, especialmente derivados N,N-di-alquilo de C₁₋₄ de estas. Los ejemplos incluyen: N,N-dimetildimetilentriamina, N,N-dietildimetilentriamina, N,N-dipropildimetilentriamina, N,N-dimetildietilen-1,2-triamina, N,N-dietildietilen-1,2-triamina, N,N-dipropildietilen-1,2-triamina, N,N-dimetildipropilen-1,3-triamina (es decir, DMAPAPA), N,N-dietildibutilen-1,3-triamina, N,N-dipropildipropilen-1,3-triamina, N,N-dimetildibutilen-1,4-triamina, N,N-dietildibutilen-1,4-triamina, N,N-dipropildibutilen-1,4-triamina, N,N-dimetildipentilen-1,5-triamina, N,N-dietilpentilen-1,5-triamina, N,N-dipropilpentilen-1,5-triamina, N,N-dimetilhexilen-1,6-triamina, N,N-dietildihexilen-1,6-triamina y N,N-dipropildihexilen-1,6-triamina.

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

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

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

"Heterociclos aromáticos o no aromáticos que tengan un grupo amino primario y uno terciario" son, por ejemplo, los N-heterociclos antes mencionados los cuales están aminoalquilados en al menos un átomo de nitrógeno del anillo, y especialmente llevan un grupo al amino alquilo de C₁₋₄.

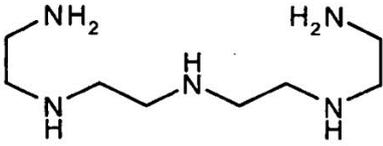
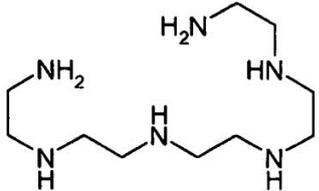
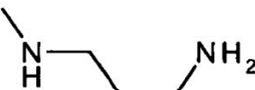
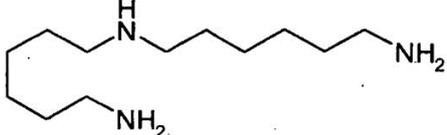
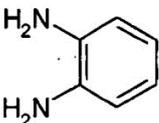
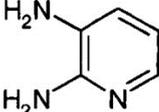
5 "Heterociclos aromáticos o no aromáticos que tengan un grupo amino terciario y un grupo hidroxialquilo" son, por ejemplo, los N-heterociclos antes mencionados, los cuales están hidroxialquilados en al menos un átomo del anillo, y especialmente llevan un grupo hidroxialquilo de C₁₋₄.

Deben mencionarse especialmente los siguientes grupos de las clases individuales de los compuestos de nitrógeno cuaternizable:

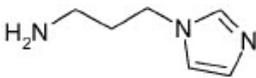
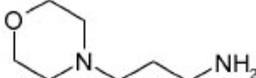
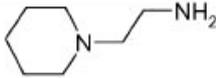
Grupo 1:

NOMBRE	FÓRMULA
<i>Diaminas con segundo átomo de nitrógeno primario</i>	
Etilendiamina	
1,2-propilendiamina	
1,3-propilendiamina	
butilendiaminas isoméricas, por ejemplo	
1,5-pentilendiamina	
pentadiaminas isoméricas, por ejemplo	
hexandiaminas isoméricas, por ejemplo	
heptandiaminas isoméricas, por ejemplo	
<i>Di y poliaminas con un segundo átomo de nitrógeno secundario</i>	
Dietilentriamina (DETA)	
Dipropilentiamina (DPTA), 3,3'-iminobis (N,N-dimetilpropilamina)	
Triilentetramina (TETA)	

(continuación)

<i>Di- y poliaminas con segundo átomo de nitrógeno secundario</i>	
Tetraetilenpentamina (TEPA)	
Pentaetilenhexamina	
N-metil-3-amino-1-propilamina	
Bishexametilentriamina	
<i>Compuestos aromáticos</i>	
Diaminobencenos, por ejemplo	
Diaminopiridinas, por ejemplo	

Grupo 2:

NOMBRE	FÓRMULA
<i>Heterociclos</i>	
1-(3-aminopropil)imidazol	
4-(3-aminopropil)-morfolina	
1-(2-aminoetil)piperidina	

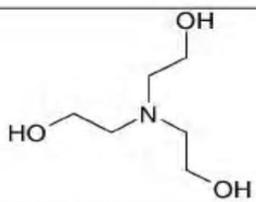
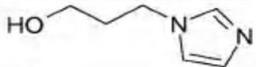
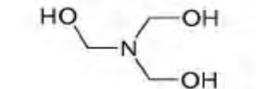
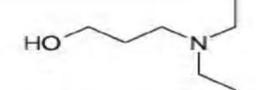
(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
Heterociclos	
2-(1-piperazinil)etilamina (AEP)	
N-metilpiperazina	
Aminas con un segundo átomo de nitrógeno terciario	
3,3-diamino-N-metildipropilamina	
3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA)	
N-N-dietilaminopropilamina	
N,N-dimetilaminoetilamina	

Grupo 3

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

(continuación)

NOMBRE	FORMULA
<i>Alcoholes con una amina primaria y secundaria</i>	
Trietanolamina, (2,2',2"-nitrioloetanol)	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroximetil)amina	
3-dimetilamino-1-propanol	
3-dietilamino-1-propanol	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

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

a) Adición de amina y adición de alcohol

- 5 El compuesto anhídrido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo reacciona con el compuesto de nitrógeno cuaternizable en condiciones de control de temperatura, de modo que no exista prácticamente ninguna reacción de condensación. Más específicamente, de acuerdo con la invención, no se observa formación de agua de reacción. Más específicamente, la reacción se efectúa a una temperatura en el intervalo desde 10 hasta 80, especialmente desde 20 hasta 60 °C o desde 30 hasta 50 °C. El tiempo de la reacción puede ser en el intervalo desde algunos minutos a o algunas horas, por ejemplo, aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 horas. La reacción se puede efectuar a una presión de aproximadamente 0,1 atm (10,13 kPa) hasta 2 atm (202,65 kPa), pero especialmente a presión aproximadamente normal. En particular es apropiada una atmósfera de gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

- 15 Los reactantes se cargan al inicio especialmente en cantidades alrededor de las equimolares; dado el caso, es deseable un pequeño exceso molar del anhídrido, por ejemplo, 0,05 hasta 0,5 veces, por ejemplo, un exceso de 0,1 hasta 0,3 veces. Si es necesario, los reactantes pueden ser cargados al principio en un disolvente alifático o aromático, orgánico, inerte, apropiado o una mezcla de estos. Los ejemplos comunes son, por ejemplo, disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. No obstante, en otra realización particular, la reacción se efectúa en ausencia de disolventes orgánicos, especialmente de disolventes próticos.

- 20 En el caso de la ejecución de la reacción, el anillo anhídrido se abre con adición del compuesto de nitrógeno cuaternizable a través del grupo oxígeno o nitrógeno reactivo de éste (por ejemplo, el grupo hidroxilo o el grupo amino primario o secundario), y sin la eliminación del agua de condensación. El producto de reacción obtenido contiene un producto intermedio policarboxílico con al menos un grupo amida ácida recién formado o grupo éster y al menos un enlace intramolecular, ácido carboxílico recién formado o grupo carboxilato, en una proporción estequiométrica respecto al grupo amino cuaternizable unido intramolecularmente por la reacción de adición.

- 25 El producto de reacción así formado puede en teoría ser purificado más, o se puede eliminar el disolvente. Por lo regular, no obstante, esto no es absolutamente necesario, de modo que el paso de reacción se puede transferir sin otra purificación hacia el siguiente paso de síntesis, la cuaternización.

b) Cuaternización

La cuaternización basada en epóxido en el paso de reacción (b) entonces se lleva a cabo sin adición de ácido, apartándose por completo de los procedimientos de la técnica anterior descritos hasta la fecha. El resto carboxilo que se forma por la adición de la amina favorece la apertura del anillo epóxido, y por tanto la cuaternización del grupo amino. El producto de reacción obtenido, por tanto, no tiene un anión ácido libre. Sin embargo, el producto está sin carga debido a su estructura de betaína.

Para llevar a cabo la cuaternización, se añade al producto de reacción o a la mezcla de reacción de la etapa a) al menos un compuesto epóxido de la fórmula anterior (II), especialmente en las cantidades estequiométricas requeridas para obtener la cuaternización deseada. Es posible usar, por ejemplo, 0,1 hasta 1,5 equivalentes, o 0,5 hasta 0,25 equivalentes del agente cuaternizador por equivalente del átomo de nitrógeno terciario cuaternizable. Más específicamente, no obstante, se usan proporciones aproximadamente equimolares del epóxido para cuaternizar un grupo amina terciaria. Se necesitan cantidades de uso correspondientemente mayores para cuaternizar un grupo amino secundario o primario.

Las temperaturas de trabajo comunes en este caso son en el intervalo desde 15 hasta 90 °C, especialmente desde 20 hasta 80 °C o desde 30 hasta 70 °C. El tiempo de la reacción puede ser en el intervalo de algunos minutos o algunas horas, por ejemplo, alrededor de 10 minutos, hasta aproximadamente 24 horas. La reacción se puede efectuar a una presión de aproximadamente 10 hasta 2000 kPa, por ejemplo 100 a 1000 o 150 a 300 kPa, pero especialmente a aproximadamente la presión normal. Más particularmente, es apropiada una atmósfera de gas inerte, por ejemplo de nitrógeno.

Si es necesario, los reactantes pueden ser cargados al principio para la epoxidación en un disolvente alifático o aromático, orgánico, inerte, apropiado o una mezcla de estos si todavía está presente una proporción suficiente del disolvente del paso de reacción a). Los ejemplos comunes son, por ejemplo, los disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. En otra realización particular, la reacción, no obstante, se lleva a cabo en ausencia de disolventes orgánicos, especialmente de disolventes próticos (orgánicos).

"Disolventes próticos", los cuales especialmente no se usan de acuerdo con la invención, son especialmente aquellos con una constante dieléctrica mayor de 9. Tales disolventes próticos por lo regular contienen al menos un grupo OH y pueden además contener agua. Los ejemplos comunes son, por ejemplo, glicoles y glicol éteres y alcoholes, como los alcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos.

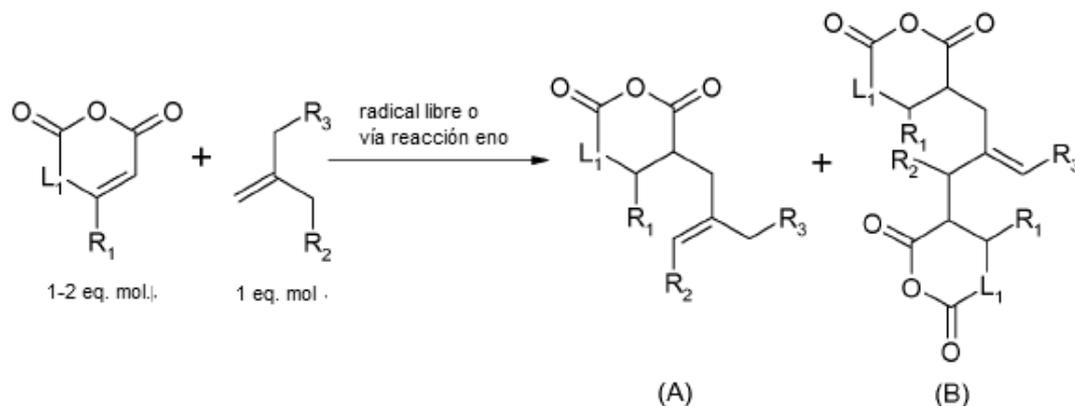
c) Tratamiento de la mezcla de reacción

El producto final de la reacción así formado puede, en teoría, purificarse después, o el disolvente puede eliminarse. Por lo regular, no obstante, esto no es absolutamente necesario, y así el producto de reacción es útil sin mayor purificación como un aditivo, dado el caso después del mezclado con otros componentes aditivos (véase más adelante), desde luego, especialmente, puesto que no existen tampoco ácidos próticos libres corrosivos en el producto de reacción.

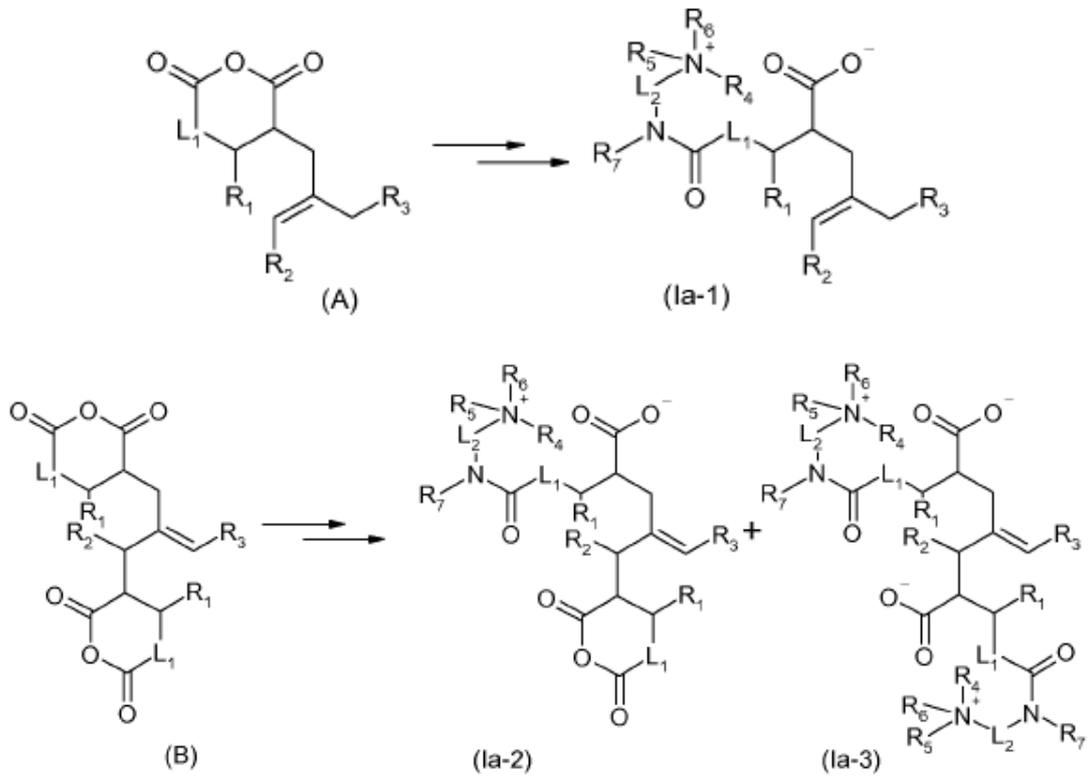
d) Ejemplo general

Como un ejemplo no limitante de la reacción de un compuesto anhídrido dicarboxílico sustituido con polialquileno por adición de amina o adición de alcohol y la cuaternización subsiguiente, se hace referencia a los siguientes esquemas de reacción ilustrativos en los cuales R₁ a R₇, L₁ y L₂ cada uno se define como se menciona en lo anterior:

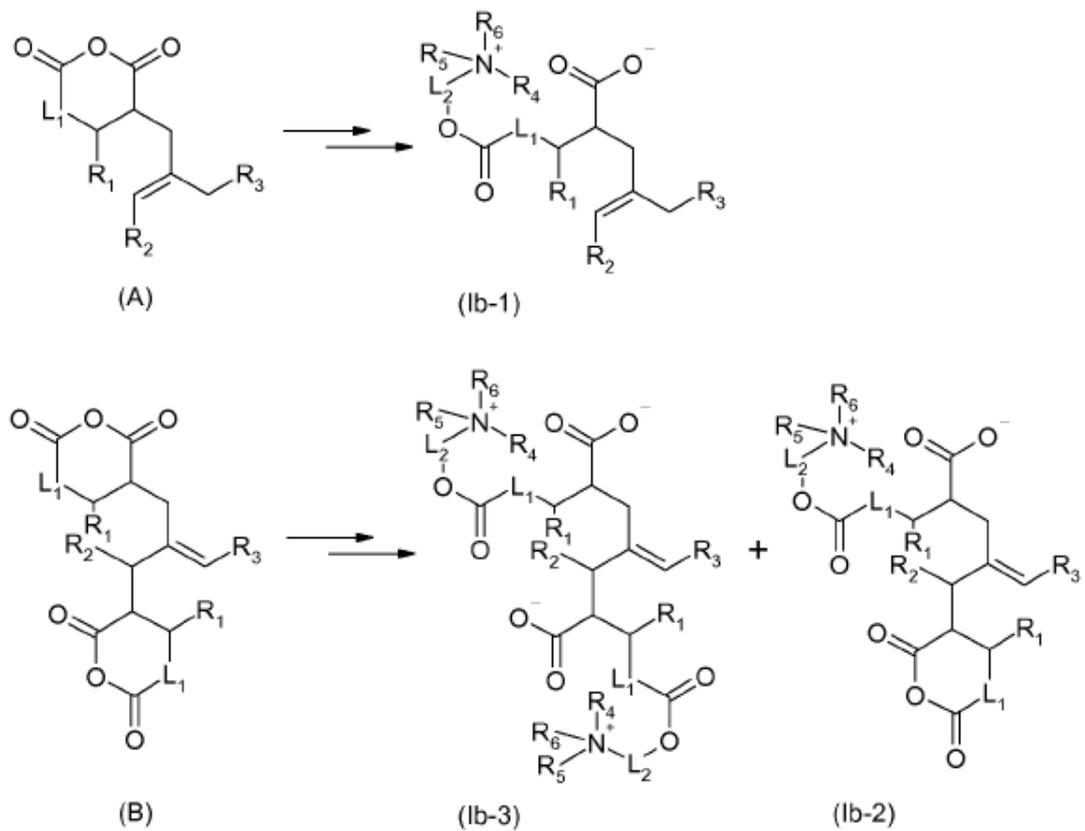
40 Etapa 1: Preparación del anhídrido dicarboxílico sustituido



Etapa 2a: Aminación y cuaternización



Etapa 2b: Formación del éster y cuaternización



B) Otros componentes aditivos

De acuerdo con la invención, el combustible aditivado con el aditivo cuaternizado es un combustible gasolina o especialmente un combustible destilado medio, en particular un combustible diésel.

El combustible puede contener otros aditivos acostumbrados para mejorar la eficiencia y/o suprimir el desgaste.

- 5 En el caso de los combustibles diésel, estos son principalmente aditivos detergentes acostumbrados, aceites portadores, mejoradores del flujo en frío, mejoradores de la lubricidad, inhibidores de la corrosión, desemulsificadores, desempañantes, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores metálicos, colorantes y/o disolventes.
- 10 En el caso de los combustibles gasolina, estos son, en particular, mejoradores de la lubricidad (modificadores de la fricción), inhibidores de la corrosión, desemulsificadores, desempañantes, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores metálicos, colorantes y/o disolventes.

Los ejemplos típicos de los co-aditivos apropiados se enlistan en la siguiente sección:

15 B1) Aditivos detergentes

Los aditivos detergentes acostumbrados preferentemente son sustancias anfífilas que poseen al menos un resto hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número (Mn) de 85 a 20000 y al menos una porción polar seleccionada de:

- 20 (Da) grupos mono- o poliamino que tengan hasta 6 átomos de nitrógeno, al menos un átomo de nitrógeno que tenga propiedades básicas;
- (Db) grupos nitro, dado el caso combinados con grupos hidroxilo;
- (De) grupos hidroxilo combinados con grupos mono- o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno teniendo propiedades básicas;
- (Dd) grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos;
- 25 (De) grupos ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos;
- (Df) agrupaciones de polioxialquileo de C₂-C₄ terminados por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno con propiedades básicas, o por grupos carbamato;
- (Dg) grupos éster carboxílicos;
- 30 (Dh) agrupaciones obtenidas a partir anhídrido succínico y que tengan grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido, y/o
- (Di) agrupaciones obtenidas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

- El resto hidrocarburo hidrófobo de los aditivos detergentes antes mencionados, los cuales garantizan la solubilidad adecuada en el combustible, tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de 85 hasta 20000, preferentemente de 113 hasta 10000, más preferentemente de 300 a 5000, incluso más preferentemente de 300 hasta 3000, aún más preferentemente de 500 hasta 2500 y en particular de 700 a 2500, especialmente de 800 a 1500. Como restos hidrocarburo hidrófobos típicos se pueden mencionar, especialmente junto con las agrupaciones polares, especialmente los restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con peso molecular promedio en número Mn de preferentemente, en cada caso, 300 hasta 5000, más preferentemente de 300 hasta 3000, incluso más preferentemente 500 hasta 2500, incluso más especialmente preferente 700 hasta 2500 y especialmente 800 hasta 1500.
- 40 hasta 1500.

Los ejemplos de los grupos anteriores de aditivos detergentes pueden ser los siguientes:

- Aditivos que contengan grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente polialquilenmono o polialquienpoliaminas basadas en polipropileno o en polibuteno de reactividad alta (es decir, que tengan dobles enlaces principalmente terminales) o tradicionales (es decir, que tengan dobles enlaces principalmente internos) o poliisobuteno que tenga Mn = 300 a 5000, más preferentemente 500 a 2500 y especialmente 700 a 2500. Tales aditivos basados en poliisobuteno de alta reactividad, los cuales pueden prepararse a partir de poliisobuteno que puede contener hasta 20 % en peso de unidades n-buteno por hidroformilación y aminación reductiva con amoniaco, monoaminas o poliaminas, como puede ser dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina se conocen especialmente del documento EP-A 616 244. Cuando el polibuteno o poliisobuteno que tengan dobles enlaces principalmente internos (por lo regular en las posiciones β- y
- 50

- y) se usan como materiales de inicio para la preparación de los aditivos, una posible vía preparativa es por cloración y la aminación subsiguiente o por oxidación del doble enlace con aire u ozono para obtener el compuesto carbonilo o carboxilo y la aminación subsiguiente en condiciones reductoras (hidrogenantes). Las aminas que se usan en este caso para la aminación, pueden ser, por ejemplo, amoníaco, monoaminas o las poliaminas antes mencionadas. Los aditivos correspondientes basados en polipropeno están descritos en particular en el documento WO-A 94/24231.
- Otros aditivos específicos que contienen grupos monoamino (Da) son los productos de la hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos que tengan un grado promedio de polimerización $P = 5$ a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como está descrito en particular, en el documento WO-A 97/03946.
- Otros aditivos particulares que contienen grupos monoamino (Da) son los compuestos que pueden obtenerse a partir de epóxidos de poliisobuteno por reacción con aminas y la deshidratación y reducción subsiguientes de los alcoholes amino, como está descrito en particular en el documento DE-A 196 20 262.
- Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), dado el caso en combinación con grupos hidroxilo, preferentemente son los productos de la reacción de poliisobutenos que tengan un grado promedio de polimerización $P = 5$ hasta 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describe, en particular en el documento WO-A96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Estos productos de reacción generalmente son mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo, α,β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo, α -nitro-beta hidroxipoliisobuteno).
- Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Dc) son en particular los productos de la reacción de epóxidos de poliisobuteno que pueden obtenerse a partir de poliisobuteno que tengan dobles enlaces preferentemente y principalmente terminales y $M_n = 300$ hasta 5000, con amoníaco, o mono- o poliaminas, como está descrito en particular en el documento EP-A 476 485.
- Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos (Dd) preferentemente son copolímeros de olefinas de C_2 a C_{40} con anhídrido maleico que tenga una masa molar total de 500 hasta 20000, y algunos o todos de cuyos grupos carboxilo hayan sido convertidos a las sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos y cualquier resto de los grupos carboxilo haya reaccionado con alcoholes o aminas. Tales aditivos están descritos en particular en el documento EP-A 307 815. Estos aditivos sirven principalmente para prevenir el desgaste del asiento de las válvulas y pueden, como está descrito en el documento WO-A 87/012601, ser usados ventajosamente en combinación con los detergentes de combustibles acostumbrados como poli (iso) butenamínes o polieteraminas.
- Los aditivos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos (De) preferentemente son sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de un sulfosuccinato de alquilo, como está descrito en particular en EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para prevenir el desgaste del asiento de las válvulas y puede usarse ventajosamente combinados con los detergentes para combustibles acostumbrados como puede ser poli(iso)butenamína o polieteraminas.
- Los aditivos que contienen agrupaciones polioxilalquilenos de C_2 - C_4 (Df) preferentemente son poliéteres o poliéteraminas los cuales pueden obtener por reacción de alcanoles de C_2 a C_6 , C_{60} , alcanodíoles de C_6 a C_{30} , mono- o dialquil(de C_2 a C_{30})aminas, alquil(de C_1 a C_{30})ciclohexanoles o alquil(de C_1 a C_{30})fenoles con 1 a 30 moles de óxido de etileno mol y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las poliéter aminas, por aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos están 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 los poliéteres, tales productos también tienen propiedades de aceites portadores o aceites base. Los ejemplos comunes de estos son los butoxilatos de tridecanol, butoxilatos de isotridecanol, butoxilados de isononilfenol y butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol y también los productos de reacción correspondientes con amoníaco.
- Los aditivos que contienen grupos éster carboxílico (Dg) preferentemente son ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en particular aquellos que tengan una viscosidad mínima de $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, como está descrito en particular en el documento DE-A 38 38 918. Los ácidos mono-, di- o tricarboxílicos que se usan pueden ser ácidos alifáticos o aromáticos y los alcoholes de éster o polioles de éster particularmente apropiados son los representativos de cadena larga que tienen, por ejemplo, 6 a 24 átomos de carbono. Los representativos típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitatos de isoocctanol, de isononanol, de isodecanol y de isotridecanol. Estos productos también tienen propiedades de aceite portador.
- Los aditivos que contienen agrupaciones obtenidas del anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o especialmente imido (Dh) son preferentemente derivados correspondientes del anhídrido succínico sustituido con alquilo o alqueno y especialmente los derivados correspondientes del anhídrido poliisobutenilsuccínico los cuales pueden obtenerse mediante la reacción de poliisobuteno convencional o de alta

reactividad que tenga Mn = preferentemente 300 a 5000, más preferentemente 300 a 3000, incluso más preferentemente 500 a 2500, incluso más especialmente preferentemente 700 a 2500 y, especialmente 800 a 1500, con anhídrido maleico por una vía térmica en un una reacción eno o por el poliisobuteno clorado. Las agrupaciones que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son, por ejemplo, los grupos ácido carboxílico, amidas
 5 ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di- o poliaminas las cuales, además de la función amida, también tienen grupos amino libres, derivados de ácido succínico que tengan una función ácido y una amida, carboxiimidias con monoaminas, carboximidias con di- o poliaminas, las cuales, además de la función imida, también tienen grupos amino libres, o diimidias las cuales se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. En presencia de agrupaciones imido (Dh) el otro aditivo detergente en el contexto de la presente
 10 invención, sin embargo, se usa solo hasta un máximo de 100 % del peso de los compuestos con estructura betaína. Tales aditivos de combustible son del conocimiento común y están descritos, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Estos preferentemente son los productos de la reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alqueno o derivados de estos con aminas y más preferentemente los productos de la reacción de los ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o derivados de estos con aminas. De interés particular en este contexto son los
 15 productos de la reacción con poliaminas alifáticas (polialquilimininas) como puede ser especialmente etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y hexaetilenheptamina, los cuales tienen una estructura imida.

Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) obtenidos por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas preferentemente son los productos de la reacción de los fenoles sustituidos con
 20 poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas, como puede ser etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden proceder de poliisobuteno tradicional o de alta reactividad que tenga Mn = 300 a 5000. Tales "bases de Mannich poliisobuteno" están descritas en particular en el documento EP-A 831 141.

Uno o más de los aditivos detergentes mencionados puede ser adicionado al combustible en tal cantidad que la
 25 dosis de estos aditivos detergentes sea preferentemente 25 a 2500 ppm en peso, especialmente 75 a 1500 ppm en peso, en particular 150 a 1000 en peso

B2) Aceites portadores

Los aceites portadores adicionalmente usados pueden ser de origen mineral o sintético. Los aceites portadores
 30 minerales apropiados son las fracciones que se obtienen en el procesamiento de petróleo crudo, como puede ser los aceites Brightstock o aceites base que tienen viscosidades, por ejemplo desde la clase SN 500 hasta la 2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxicanoles. Del mismo modo es útil una fracción que se obtiene en el refinado del aceite mineral y se conoce como "aceite de hidrocrack" (el corte del destilado en vacío que tiene un intervalo de ebullición desde aproximadamente 360 hasta 500 °C, que puede obtenerse del aceite mineral natural el cual ha sido hidrogenado catalíticamente e isomerizado con alta presión y también desparafinado).
 35 Del mismo son apropiadas las mezclas de los aceites portadores minerales antes mencionados.

Los ejemplos de los aceites portadores sintéticos apropiados son poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternaolefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, poliéteraminas alifáticas, poliéteres con iniciación alquilfenol, poliéteraminas iniciadas por alquilfenol y ésteres carboxílicos de alcanoles de cadena larga.

Los ejemplos de las poliolefinas apropiadas son polímeros olefínicos que tienen Mn = 400 a 1800, en particular a
 40 base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

Los ejemplos de los poliéteres o poliéteraminas apropiados son preferentemente los compuestos que contienen
 45 agrupaciones polioxicicloalqueno de C₂ a C₄ los cuales pueden obtenerse mediante la reacción de alcanoles de C₂ a C₆₀, alcandioles de C₆ a C₃₀, mono- o dialquil(de C₂ a C₃₀)aminas, alquil(de C₁ a C₃₀)ciclohexanoles o alquil(de C₁ a C₃₀)fenoles con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las poliéteraminas, por aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Estos productos están descritos, en particular, en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416. Por ejemplo, las poliéteraminas que se usan pueden ser aminas de óxido de polialquileno de C₂ a C₆ o los derivados funcionales de estas. Los ejemplos típicos de estos son los butoxilatos de tridecanol o butoxilatos de isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol y también butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, y también los productos de reacción correspondientes con amoníaco.
 50

Los ejemplos de los ésteres carboxílicos de alcanoles cadena larga en particular los ésteres de ácidos mono-, di- o
 55 tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, como está descrito en particular en el documento DE-A 38 38 918. Los ácidos mono-, di- o tricarboxílicos que se usan pueden ser ácidos alifáticos o aromáticos; los alcoholes de éster o polioles apropiados son, en particular representativos de cadena larga que tienen, por ejemplo, 6 a 24 átomos de carbono. Los representativos típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitados de isoocanol, isononanol isodecanol e isotridecanol, por ejemplo, ftalato de di-(n- o isotridecilo).

Otros sistemas de aceites portadores apropiados están descritos, por ejemplo, en los documentos DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 328 452 y EP-A 548 617.

Los ejemplos de los aceites portadores sintéticos particularmente apropiados son los poliéteres con alcohol inicial que tengan aproximadamente 5 a 35, preferentemente alrededor de 5 a 30, más preferentemente 10 a 30 y especialmente 15 a 30 unidades de óxido de alquileo de C₃ a C₆, por ejemplo, seleccionados de unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de isobutileno, o mezclas de estos, por molécula de alcohol. Los ejemplos no limitativos de los alcoholes iniciadores apropiados son los alcanoles de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga en los cuales el resto alquilo de cadena larga es en particular un resto alquilo de C₆ a C₁₈ de cadena lineal o ramificada. Los ejemplos particulares incluyen tridecanol y nonilfenol. Los poliéteres con alcohol inicial particularmente preferidos son los productos de la reacción (los productos de la polieterificación) de alcoholes alifáticos de C₆ a C₁₈ monohídricos con óxido de alquileo de C₃ a C₆. Los ejemplos de los alcoholes alifáticos de C₆ a C₁₈ monohídricos son hexanol, heptanol, octanol, 2-etil-hexanol, nonil alcohol, decanol, 3 propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol, y los isómeros constitucionales y posicionales de estos. Los alcoholes pueden usarse en la forma de los isómeros puros o en forma de mezclas grado técnico. Un alcohol particularmente preferido es tridecanol. Los ejemplos de los óxidos de alquileo de C₃ a C₆ son óxido de propileno, como puede ser óxido de 1,2-propileno, óxido de butileno, como puede ser el óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. Entre estos se da preferencia particular a los óxidos de alquileo de C₃ a C₄, es decir, óxido de propileno, como puede ser el óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno, como puede ser el óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. Especialmente se usa el óxido de butileno.

Otros aceites portadores sintéticos apropiados son los alquilfenoles alcoxilados, como está descrito en el documento DE-A 10 102 913.

Los aceites portadores específicos son los aceites portadores sintéticos, dando preferencia particular a los poliéteres con alcohol inicial antes descritos.

El aceite portador o la mezcla de diferentes aceites portadores se adiciona al combustible en una cantidad preferentemente desde 1 hasta 1000 ppm en peso, más preferentemente de 10 a 500 ppm en peso, y especialmente de 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejoradores de flujo en frío

Los mejoradores de flujo en frío apropiados son, en principio, todos los compuestos orgánicos que sean capaces de mejorar el rendimiento fluido de los combustibles destilados medios o los combustibles diésel en condiciones frías. Para los fines propuestos, estos deben tener suficiente solubilidad en aceite. En particular, los mejoradores del flujo en frío útiles para este propósito son los mejoradores de flujo en frío (mejoradores de flujo de destilados medios, los MDFI) comúnmente usados en el caso de los destilados medios de origen fosil, es decir, en el caso de los combustibles diésel mineral acostumbrados. No obstante, también es posible usar compuestos orgánicos que tengan en parte o principalmente las propiedades de un aditivo anti-sedimentante ceroso ("WASA") cuando se usa en los combustibles diésel acostumbrados. Estos también pueden actuar principalmente o parcialmente como nucleadores. Aunque también es posible usar mezclas de compuestos orgánicos eficaces como los MDFI y/o eficaces como WASA eficaz y/o efectivos como nucleadores.

El mejorador de flujo en frío por lo regular se selecciona de:

- (K1) copolímeros de una olefina de C₂ a C₄₀ con al menos otro monómero con insaturación etilénica;
- (K2) polímeros en forma de peine;
- (K3) polioxialquilenos;
- (K4) compuestos nitrogenados polares;
- (K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o derivados de estos, y
- (K6) ésteres poli(met)acrílicos.

Es posible usar cualquier mezcla de diferentes representativos de una de las clases particulares (K1) a (K6) o mezclas de representativos de clases diferentes (K1) hasta (K6).

Los monómeros olefínicos de C₂ a C₄₀ apropiados para los copolímeros de la clase (K1), son por ejemplo, aquellos que tengan 2 a 20, y especialmente 2 a 10 átomos de carbono y 1 a 3, y preferentemente 1 o 2 enlaces dobles carbono-carbono, especialmente que tengan un doble enlace carbono-carbono. En el último caso, el doble enlace carbono-carbono puede estar arreglado en una posición terminal (α -olefinas) o en una posición interna. No obstante, se da preferencia a las α -olefinas, más particularmente α -olefinas que tengan 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y en particular etileno.

En los copolímeros de clase (K1), el al menos otro monómero con insaturación etilénica preferentemente se selecciona de entre carboxilato de alqueno, ésteres (met)acrílicos y otras olefinas.

Cuando también se copolimerizan otras olefinas, estas preferentemente serán mayores en peso molecular que el monómero base olefina de C₂-C₄₀ antes mencionado. Por ejemplo, cuando el monómero base olefínico usado es etileno o propeno, otras olefinas apropiadas son, en particular α -olefinas de C₁₀-C₄₀. Otras olefinas, en la mayoría de los casos, son solo adicionalmente copolimerizadas cuanto también se usan monómeros con funciones de éster

carboxílico.

Los ésteres (met)acrílicos apropiados son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes de C₁ a C₂₀, especialmente alcoholes de C₁ a C₁₀, en particular con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, ter-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, y los isómeros estructurales de estos.

Los carboxilatos de alqueno apropiados son, por ejemplo, ésteres de alqueno de C₂ a C₁₄, por ejemplo, los ésteres vinílicos y propenílicos de ácidos carboxílicos que tengan 2-21 átomos de carbono, cuyo resto hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Entre estos, se da preferencia a los ésteres vinílicos. Entre los ácidos carboxílicos con resto hidrocarburo ramificado, se da preferencia a aquellos cuya ramificación esté en la posición α del grupo carboxilo, el átomo de carbono α siendo más preferentemente terciario, es decir, siendo el ácido carboxílico un denominado ácido neocarboxílico. No obstante, el resto hidrocarburo del ácido carboxílico preferentemente es lineal.

Los ejemplos de los carboxilatos de alqueno apropiados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, neopentanoato de vinilo, hexanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo y los ésteres propenílicos correspondientes, dando preferencia a los ésteres vinílicos. Un carboxilato de alqueno particularmente preferido es acetato de vinilo; los copolímeros típicos del grupo K1 resultantes de estos son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (los "EVA") los cuales son algunos de los más frecuentemente usados.

Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo útiles y particularmente ventajosos y su preparación están descritos en el documento WO 99/29748.

Los copolímeros apropiados de la clase (K1) también son aquellos que contienen dos o más diferentes carboxilatos de alqueno en forma copolimerizada, los cuales difieren en la función alqueno y/o en el grupo ácido carboxílico. Del mismo modo son apropiados los copolímeros que, así como el(los) carboxilato(s) de alqueno, contienen al menos una olefina y/o al menos un éster (met)acrílicos en forma copolimerizada.

Los terpolímeros de una α -olefina de C₂ a C₄₀, un éster alquílico de C₁ a C₂₀ de un ácido monocarboxílico con insaturación etilénica que tenga 3 a 15 átomos de carbono y un éster alquénico de C₂ a C₁₄ de un ácido monocarboxílico saturado que tenga 2 a 21 átomos de carbono también son apropiados como copolímeros de la clase (K1). Los terpolímeros de esta clase están descritos en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero típico de esta clase se forma a partir de etileno, acrilato de 2-etilhexilo y acetato de vinilo.

El al menos uno o los demás monómeros con insaturación etilénica se copolimerizan en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad preferentemente de 1 a 50 % en peso, especialmente 10 a 45 % en peso y en particular 20 a 40 % en peso, con base en todos el copolímero. La proporción principal en términos de peso de las unidades monoméricas en los copolímeros de la clase (K1), por tanto, generalmente se origina de las olefinas base de C₂ a C₄₀.

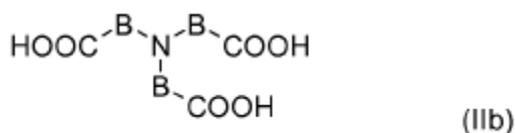
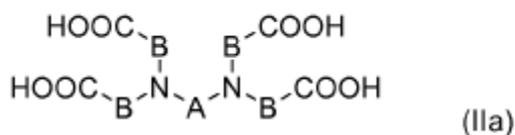
Los copolímeros de la clase (K1) preferentemente tienen un peso molecular promedio en número Mn de 1000 a 20000, más específicamente 1000 a 10000, y en particular 1000 hasta 8000.

Los polímeros peine típicos del componente (K2), por ejemplo, pueden obtenerse por copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero con insaturación etilénica, por ejemplo con una α -olefina o un éster insaturado, como puede ser acetato de vinilo, y la esterificación subsiguiente de la función anhídrido o ácido con un alcohol que tenga al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros de peine apropiados son copolímeros de α -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo, copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros peine apropiados también pueden ser polifumaratos o polimaleatos. Los homopolímeros y copolímeros de éteres vinílicos también son apropiados como polímeros peine. Los polímeros peine apropiados como componentes de la clase (K2) son, por ejemplo, también aquellos que están descritos en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N.A. Platé and V. P. Shibaev, J. Poly Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974). También son apropiadas mezclas de los polímeros peine.

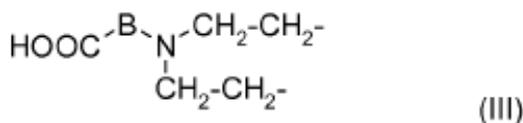
Los polioxialquilenos apropiados como componentes de la clase (K3) son, por ejemplo, ésteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno, ésteres/éteres mixtos de polioxialquileno y mezclas de estos. Estos compuestos polioxialquileno preferentemente contienen al menos un grupo alquil lineal, preferentemente al menos dos grupos alquilo lineales, cada uno con 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileno que tenga un peso molecular promedio en número hasta de 5000. Tales compuestos polioxialquileno están descritos, por ejemplo, en el documento EP-A 895 061 y en el documento US 4 491 455. Los compuestos polioxialquileno específicos se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Además son apropiados polioxialquileno mono y diésteres de ácidos grasos que tengan 10 a 30 átomos de carbono, como puede ser el ácido esteárico o ácido behénico.

Los compuestos de nitrógeno polares apropiados como componentes de la clase (K4) pueden ser iónicos o no iónicos y preferentemente tienen al menos un sustituyente, en particular al menos dos sustituyentes, en forma de un

- átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general $>NR^7$ en la cual R^7 es un resto hidrocarburo de C_8 - C_{40} . Los sustituyentes nitrógeno también pueden estar cuaternizados, es decir, estar en forma catiónica. Un ejemplos de tales compuestos de nitrógeno es el de las sales de amonio y/o amidas que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina sustituida por al menos un resto hidrocarburo con un ácido carboxílico que tenga 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado apropiado de estos. Las aminas preferentemente contienen al menos un resto alquilo de C_8 a C_{40} lineal. Las aminas primarias apropiadas para preparar los compuestos de nitrógeno polares que se mencionan son, por ejemplo, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores. Las aminas secundarias apropiadas para este fin son, por ejemplo, dioctadecilamina y metilbehenilamina. Apropriadas también para este propósito son mezclas de aminas, en particular mezclas de aminas que pueden obtenerse a escala industrial, como pueden ser aminas grasas o aminas de cebo hidrogenadas, como está descrito, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6a Edición, capítulo "Amines, aliphatic". Los ácidos apropiados para la reacción son, por ejemplo, ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentan-1,2-dicarboxílico, ácido naftalendicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con restos hidrocarburo de cadena larga.
- En particular, el componente de la clase (K4) es un producto de la reacción soluble en aceite de poli(ácidos carboxílicos de C_2 a C_{20}) que tengan al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. Los poli(ácidos carboxílicos de C_2 a C_{20}) que tienen al menos un grupo amino terciario y forman la base de este producto de reacción contienen preferentemente al menos tres grupos carboxilo, en especial 3 a 12 y en particular 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades ácido carboxílico de los ácidos policarboxílicos tienen preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, y son especialmente unidades de ácido acético. Las unidades ácido carboxílico están apropiadamente unidas a los ácidos policarboxílicos, por lo regular a través de una o más átomos de carbono y/o de nitrógeno. Estos preferentemente se unen a los átomos de nitrógeno terciarios que, en el caso de una pluralidad de átomos de nitrógeno, están unidos por cadenas de hidrocarburos.
- El componente de la clase (K4) preferentemente es un producto de reacción soluble en aceite basado en poli(ácidos carboxílicos de C_2 a C_{20}) que tienen al menos un grupo amino terciario y tiene la fórmula general IIa o IIb



en las que la variable A es un grupo alquileo de C_2 a C_6 de cadena lineal o ramificada o la agrupación de la fórmula III:



- y la variable B es un grupo alquileo de C_1 a C_{19} . Los compuestos de las fórmulas generales IIa y IIb especialmente tienen las propiedades de un WASA.

Más aún, el producto de reacción soluble en aceite preferido del componente (K4), especialmente el de las fórmulas generales IIa o IIb, es una amida, una sal de amida-amonio, o una sal amonio en la cual ninguno, uno o más grupos ácido carboxílico han sido convertidos a los grupos amida.

- Los grupos alquileo de C_2 - C_6 de cadena lineal o ramificada de la variable A son, por ejemplo, 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butilacetileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y en particular 1,2-etileno. La variable A contiene preferentemente 2 a 4 y especialmente 2 o 3 átomos de carbono.

- Los grupos alquileo de C_1 a C_{19} de la variable B son, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, octadecametileno hexadecametileno, nonadecametileno y especialmente metileno. La variable B contiene preferentemente 1 a 10, y especialmente 1 a 4 átomos de carbono.

Las aminas primarias y secundarias como asociado de reacción para los ácidos policarboxílicos para formar el componente (K4) son por lo regular monoaminas, especialmente monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden ser elegidas de una multitud de aminas que lleven restos hidrocarburo los cuales pueden, dado el caso estar unidos entre sí.

- 5 Estas aminas que se basan en los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) por lo regular son aminas secundarias y tienen la fórmula general $\text{HN}(\text{R}^8)_2$, en la que las dos variables R^8 cada una es independientemente restos alquilo de C_{10} a C_{30} de cadena lineal o ramificada, especialmente restos alquilo de C_{14} a C_{24} . Estos restos alquilo de cadena relativamente larga preferentemente son de cadena lineal o solamente ligeramente ramificados. En general, las aminas secundarias mencionadas, con respecto a sus restos alquilo de
10 cadena relativamente larga, provienen de ácidos grasos naturales y de derivados de estos. Los dos restos R^8 preferentemente son idénticos.

Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas a los ácidos policarboxílicos por medio de estructuras amida o en forma de sales de amonio, también es posible que solo una parte esté presente como estructuras amida y otra parte como sales de amonio. Preferentemente están presentes pocos, si los hay, grupos ácido libre. Los
15 productos de la reacción solubles en aceite del componente (K4) de preferencia están presentes completamente en forma de estructuras amida.

Los ejemplos comunes de tales componentes (K4) son los productos de la reacción de ácido nitrilotriacético del ácido etilendiaminotetraacético o del ácido propilen-1,2-diaminotetra-acético con, en cada caso, 0,5 a 1,5 moles por grupo carboxilo, especialmente 0,8 a 1,2 moles por grupo carboxilo, de dioleilamina, dipalmitilamina, amina grasa de
20 dicoco, diestearilamina, dibehenilamina o especialmente amina grasa de disebo. Un componente (K4) particularmente preferente es el producto de la reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de amina de grasa disebo hidrogenada.

Otros ejemplos típicos del componente (K4) pueden ser las sales N,N-dialquilamonio de 2-N',N'-dialquilamidobenzoatos, por ejemplo el producto de la reacción de 1 mol de anhídrido ftálico y 2 moles de amina
25 grasa de disebo, siendo esta última hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de la reacción de 1 mol de una alquenielspirobis lactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo, amina grasa de disebo y/o amina de grasa de sebo, las dos últimas hidrogenadas o no hidrogenada.

Otros tipos de estructuras típicas para el componentes de la clase (K4) son los compuestos cíclicos con grupos amino terciarios, o los condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga con polímeros que
30 contengan ácido carboxílico, como se describe en el documento WO 9318115.

Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o derivados de estos que son apropiados como mejoradores del flujo en frío de la clase (K5) son, por ejemplo, las carboxamidas solubles en aceite y los ésteres carboxílicos de ácido orto-sulfobenzoico, en los cuales la función ácido sulfónico está presente como un sulfonato con cationes amonio
sustituídos con alquilo, como está descrito en el documento EP A 261-957.

35 Los ésteres poli(met)acrílicos apropiados como mejoradores del flujo en frío de la clase (K6) son homo- o copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos. Se da preferencia a los copolímeros de al menos dos ésteres (met)acrílicos diferentes que difieran con respecto al alcohol esterificado. El copolímero, dado el caso, contiene otro monómero con insaturación oleofínica diferente en forma copolimerizada. El peso molecular promedio ponderado del polímero preferentemente es 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferido es un copolímero de ácido
40 metacrílico y ésteres metacrílicos de alcoholes de C_{14} y C_{15} saturados, los grupos ácidos habiendo sido neutralizados con amina de sebo hidrogenada. Los ésteres poli(met)acrílicos apropiados están descritos, por ejemplo, en el documento WO 00/44857.

El mejorador del flujo en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de flujo en frío se adiciona al combustible de destilado frío o combustible diésel en una cantidad total preferentemente de 10 a 5000 ppm en peso, más
45 preferentemente de 20 a 2000 ppm en peso, incluso más preferentemente de 50 a 1000 ppm en peso y especialmente de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

B4) Mejoradores de la lubricidad

Los mejoradores de la lubricidad apropiados o modificadores de la fricción se basan por lo regular en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Los ejemplos típicos son el ácido graso de aceite de sebo, como está descrito en, por
50 ejemplo, en el documento WO 98/004656, y monooleato de glicerilo. Los productos de reacción, descritos en US 6.743.266 B2, de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas también son apropiados como tales mejoradores de la lubricidad.

B5) Inhibidores de la corrosión

Los inhibidores de la corrosión apropiados son, por ejemplo, ésteres de ácido succínico, en particular con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo, ésteres oleicos, ácidos grasos oligomerizados, etanol-amina sustituidas y
55 productos comercializados con las marcas RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Ethyl

Corporation).

B6) Desemulsificadores

5 Los desemulsificadores apropiados son, por ejemplo, sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de fenol y naftalen sulfonato sustituidos con alquilo y las sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de ácidos grasos, también compuestos neutros como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilados de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, etoxilado de ter-butilfenol o etoxilado de ter-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de la condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo que incluye en forma de copolímeros en bloque EO/PO, polietileniminas o incluso polisiloxanos.

B7) Reductores de la turbidez

10 Los reductores de la turbidez apropiados son, por ejemplo, condensados alcoxilados de fenol-formaldehído, por ejemplo, los productos disponibles con las marcas NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antiespumantes

15 Los antiespumantes adecuados son, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter, por ejemplo, los productos disponibles con las marcas TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhone Poulenc).

B9) Mejoradores del índice de cetano

Los mejoradores del índice de cetano apropiados son, por ejemplo, nitratos alifáticos, como puede ser nitrato de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo y peróxidos como peróxido de di-ter-butilo.

B10) Antioxidantes

20 Los antioxidantes apropiados son, por ejemplo, fenoles sustituidos, como puede ser 2,6-di-ter-butil-fenol y 6-di-ter-butil-3-metilfenol, y también fenilendiaminas, como puede ser N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

B11) Desactivadores metálicos

Los desactivadores metálicos apropiados son, por ejemplo, derivados del ácido salicílico, como puede ser N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

25 B12) Disolventes

30 Los disolventes apropiados son, por ejemplo disolventes orgánicos no polares como los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, gasolina blanca y productos comercializados con las marcas SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), y también los disolventes orgánicos polares, por ejemplo, alcoholes como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol. Estos disolventes normalmente se adicionan al combustible diésel junto con los aditivos y co-aditivos antes mencionados, los cuales están destinados a disolver y diluir para el mejor manejo.

C) Combustibles

35 El aditivo del uso de acuerdo con la invención es sorprendentemente apropiado como un aditivo de combustible y puede usarse en principio en cualquier combustible. Este lleva a cabo una serie completa de efectos ventajosos durante el funcionamiento de los motores de combustión interna con combustibles. Se da preferencia a la utilización del aditivo cuaternizado del uso de acuerdo con la invención en los combustibles destilados medios, especialmente, los combustibles diésel.

40 Por tanto, en la presente también están descritos combustibles, especialmente combustibles destilado medio, con un contenido del aditivo cuaternizado del uso de acuerdo con la invención que sea eficaz como aditivo para obtener efectos ventajosos durante el funcionamiento de los motores de combustión interna, por ejemplo, de motores diésel, especialmente de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección de conducto común. Este contenido eficaz (dosis) generalmente es de 10 a 5000 ppm en peso, preferentemente 20 a 1500 ppm en peso, especialmente 25 a 1000 ppm en peso, en particular 30 a 750 ppm en peso, con base en cada caso en la cantidad total del combustible.

45 Los combustibles destilado medio, como pueden ser los combustibles diésel o combustibles para calefacción son preferentemente refinados de aceite mineral que normalmente tienen un intervalo de ebullición desde 100 hasta 400 °C. Estos normalmente son destilados que tienen un punto del 95 % hasta 360 °C o incluso mayor. Estos también ser denominados "diésel con ultra bajo contenido de azufre" o "Diésel de ciudad", caracterizados por un punto del 95 % de, por ejemplo, no más de 345 °C y un contenido de azufre de no más de 0.005 % en peso, o por un punto del 50 95 % de, por ejemplo, 285 °C y un contenido de azufre de no más de 0.001 % en peso. Además de los combustibles minerales de destilados medios o combustibles diésel que pueden obtenerse por refinación, también son apropiados

aquellos que pueden obtenerse por gasificación de carbón o licuefacción de gas [combustibles "gas a líquido" (GTL)] o por licuefacción de biomasa [combustibles "biomasa a líquido" (BTL)]. También son apropiadas las mezclas de los combustibles de destilado medio antes mencionados o combustibles diésel con combustibles renovables, como puede ser biodiésel o bioetanol.

- 5 Las calidades de los aceites combustibles para calefacción y combustible diésel se establecen con detalle, por ejemplo, en DIN 51603 y EN 590 (véase también Encyclopedia of Industrial chemistry, 5ª Edición, Volumen A12, página 617).

Además del uso de estos en los combustibles de destilado medio antes mencionados de origen fósil, vegetal o animal, los cuales son principalmente mezclas de hidrocarburos, el aditivo cuaternizado del uso de acuerdo con la invención también puede usarse en mezclas de tales destilados medios con aceites biocombustibles (biodiésel). Tales mezclas también están comprendidas por el término "combustible destilado medio" en el contexto de la presente invención. Estos están disponibles en el comercio y por lo general contienen los biocombustibles biodiésel en cantidades menores, por lo regular en cantidades del 1 al 30 % en peso, especialmente del 3 al 10 % en peso, con base en la cantidad total del destilado medio de origen fósil, vegetal o animal, y el aceite biocombustible.

15 Los aceites biocombustibles generalmente se basan en ésteres de ácidos grasos, preferentemente y principalmente en ésteres alquílicos de ácidos grasos que derivan de aceites vegetales y/o animales y/o de grasas. Por ésteres alquílicos por regular se entiende ésteres alquílicos inferiores, especialmente ésteres de alquilo de C₁-C₄, los cuales pueden obtenerse mediante la transesterificación de los glicéridos que se encuentran en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, especialmente triglicéridos, por medio de alcoholes inferiores, por ejemplo etanol o en particular metanol ("FAME"). Los ésteres de alquilo inferior típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, los cuales encuentran uso como aceite biocombustible o componentes de éste, son por ejemplo éster metílico de girasol éster metílico de aceite de palma ("PME"), éster metílico del aceite de soja ("SME"), especialmente éster metílico del aceite de colza ("RME").

20 Los combustibles de destilado medio o combustibles diésel son de modo particularmente preferentemente aquellos que tienen un contenido bajo de azufre, es decir, que tienen un contenido de azufre de menos de 0.5 % en peso, preferentemente de menos de 0.025 en peso, más particularmente de menos de 0.005 % en peso y especialmente de menos de 0.001 % en peso de azufre.

25 Los combustibles gasolina útiles incluyen todas las composiciones de los combustibles gasolina comerciales. Un ejemplo representativo típico que debe mencionarse en este caso es el combustible base Euro super de acuerdo con EN 228, el cual se acostumbra en el mercado. Además, las composiciones de combustible gasolina de la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698 también son sectores de uso posibles para la presente invención.

30 El aditivo cuaternizado del uso de acuerdo con la invención es especialmente apropiado como un aditivo de combustible en las composiciones combustibles, especialmente en combustibles diésel, para superar los problemas que se mencionan al principio en los motores diésel de inyección directa, en particular en aquellos que tienen sistemas de inyección de conducto común.

35 La invención ahora se ilustra con detalle mediante los ejemplos de realización siguientes:

Sección experimental:

A. Procedimientos analíticos generales

40 a) Determinación del contenido de amida o imida por espectroscopia de IR

La presencia de amida o imida en una muestra se examina por espectrometría de IR. La banda IR característica para amida es a $1667 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la banda IR característica de la imida a $1705 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Para este propósito las muestras fueron diluidas al 50 % (m/m) en Solvesso y se analizaron en una celda de CaF₂ de 29 μm .

45 b) Prueba del motor

b1) Prueba XUD9 – Determinación de la restricción del flujo

El procedimiento fue de acuerdo con las indicaciones de la norma de CECF-23-1-01.

b2) Prueba DW10 - Determinación de la pérdida de potencia como resultado de los depósitos del inyector en el motor diésel de conducto común

50 Para examinar la influencia de los aditivos sobre el funcionamiento de los motores diésel de inyección directa, se determinó la pérdida de potencia con base en el procedimiento analítico oficial CECF-098-08. La pérdida de potencia es una medida directa de la formación de depósitos en los inyectores.

Se usó un motor diésel de inyección directa con sistema de conducto común de acuerdo con el procedimiento analítico CECF-098-08. El combustible usado fue un combustible diésel comercial de la empresa Haltermann (RF-06-03). Para inducir de manera sintética la formación de depósitos en los inyectores se adicionó 1 ppm de zinc a estos en forma de una solución de didodecanoato de zinc. Los resultados muestran la pérdida de potencia relativa a 4000 rpm, medida durante 12 horas de funcionamiento constante. El valor "t0" indica la pérdida de potencia normalizada (100 %) para el valor después de 10 minutos; el valor "t1" indica la pérdida de potencia normalizada al valor después de una hora.

c) Prueba de sedimentación breve (prueba BS) – determinación de la acción como un mejorador de flujo en frío

10 Durante el almacenamiento de los combustibles diésel en un tanque de almacenamiento o vehículo a temperaturas por debajo del punto de turbidez (CP), las parafinas precipitadas pueden sedimentarse. La fase del fondo rica en parafina que se forma tiene un rendimiento en frío relativamente bajo, y puede bloquear los filtros de los vehículos, dando origen así a la caída de la tasa de entrega.

15 La prueba BS simula y evalúa visualmente la sedimentación posible en los tanques de los vehículos. Se determinan los valores CP y CFPP de la fase del combustible diésel enriquecida con parafinas obtenidos en la prueba. La comparación de estos valores con aquellos del combustible no sedimentado permite hacer conclusiones acerca del funcionamiento en frío del combustible. Para este propósito se determinaron los valores CP Delta o CFPP Delta.

20 Durante la prueba, el combustible diésel (DF) dado el caso aditizado que va a ser probado se procesa a -13 °C durante un total de 16 h. se evalúa visualmente. Después, el 80 % en volumen de la fase superior del combustible se succiona cuidadosamente desde la superficie. Después de calentar y homogeneizar el 20 % de fase inferior restante, se determina el punto de turbidez (CPCC) y el punto de obstrucción de los filtros en frío (CFPPCC) de estos con el aparato conocido para esto.

25 El procedimiento es filtrar las cantidades de muestra necesarias a través de un filtro cónico (de acuerdo con DIN EN 116) para separar impurezas, constituyentes de coque, agua u otras impurezas no disueltas. El recipiente de la muestra (probeta graduada) se llena con 550 ml de muestra líquida. Si es necesario, a la muestra se añade aditivo. Esta se calienta a 50 °C en un baño de agua. El recipiente de la muestra se retira del baño de agua y se seca. La muestra se homogeneiza invirtiendo y agitando. Se determinan los valores iniciales CP y CFPP ("originales") de las porciones. La temperatura de la muestra se ajusta a cerca de 25 °C dejándola al aire.

30 El recipiente de la muestra que contiene 500 ml de muestra se suspende en un baño líquido por medio de un dispositivo sujetador. El tratamiento térmico comienza a 25 °C. La muestra se enfría a -13 °C en 2 h 40 min. La muestra se almacena a -13 °C durante 13 °C 20 min.

35 Por medio de un dispositivo de succión, la muestra se succiona desde la parte alta hacia abajo hasta una cantidad residual de 100 ml (20 %). El movimiento y la turbulencia de la muestra deben mantenerse tan bajas como sea posible. El recipiente de la muestra con la fase inferior al 20 % que queda en esta se calienta a 50 °C. La fase inferior se homogeneiza y se usa para determinar los valores finales de CP y CFPP (es decir CPCC y CFPPCC).

d) Detección de la estructura betaína

La estructura betaína en los aditivos inventivos y los precursores de la síntesis de ésta se detectan mediante la determinación de la masa usando un instrumento de sorción/ionización de luz láser asistida con matriz-espectrometría de masa en tiempo de vuelo (MALDI-TOF-MS). El análisis se efectúa en las siguientes condiciones:

40 Se usa un instrumento BIFLEX 3 de Bruker y un láser UV de longitud de onda 337 nm. La energía láser se aumenta hasta que se obtiene el umbral de ionización de los iones. La matriz consiste en 20 g/l de ditranol en THF (sometido a intercambio iónico), usando una concentración de polímero de aproximadamente 2 g/l en THF. El procedimiento es como sigue: la matriz se mezcla con el polímero particular en una proporción de 1:1 y 1 µl de este se seca en la diana ("técnica de gota seca"). Las fracciones secas entonces se disuelven en 20 µl de la solución matriz y finalmente se analiza. Se obtiene por medición un total de 100 espectros individuales.

45 Además, el análisis también se efectúa por medio de ESI-CL/EM (ionización por electropulverización-cromatografía líquida/espectrometría de masa) en el disolvente THF. Para este propósito, se usa el sistema LTQ/FT (Thermo) MS y el sistema de CL consistente en una bomba bin HP 1100, el instrumento HP 1100 ALS y HP 1100 DAD. Aproximadamente 10 mg de la sustancia a ensayar se disuelven en 1 ml de THF y se analizan a temperatura ambiente. La resolución es 100000.

e) Determinación de la compatibilidad de los combustibles diésel (DF) con el aceite para motor

Se efectuó la determinación mediante los procedimientos que se encuentran en el Catálogo de criterios recopilados por Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.v. (DGMK) para hacer la prueba de aditivos para lubricidad en e los combustibles diésel (DGMK Informe 531)

5 En el sistema combustible de los vehículos a diésel es posible que cantidades pequeñas del aceite para motor entren en el circuito del combustible diésel. En algunos casos se ha observado que ocurren reacciones entre los constituyentes del aceite para motor y los aditivos presentes en los combustibles diésel, y dan origen a bloqueo de los filtros de combustible y por tanto al fallo de los vehículos. Por tanto, se desarrolló un procedimiento experimental con la ayuda del cual se reconocen y evalúan las reacciones entre el aceite para motor y los aditivos del combustible diésel que darían origen a bloqueos del filtro.

10 El aditivo que se va a analizar se mezcla con la misma cantidad del aceite para motor indicado y se acondiciona a 90 °C durante 3 días. Después de este acondicionamiento, la mezcla se diluye con combustible diésel y se mezcla, y se hace la evaluación con la ayuda de la prueba SEDAB (DGMK Informe 531, Apéndice II-A). Los resultados de ambas pruebas permiten hacer una declaración acerca de la "compatibilidad del aceite para motor" del aditivo del combustible diésel que se va a analizar.

Equipo y medios experimentales:

- Matraz Erlenmeyer de 500 ml con tapón de vidrio esmerilado NS19
- alfa-metilnaftaleno
- 15 - combustible diésel que pase impecablemente la prueba SEDAB
- aceite para motor (CEC Reference Lub RL-189, SAE 15W-40)

20 El DF proporcionado para realizar la prueba y el aceite del motor deben ser evaluados con la ayuda de la prueba SEDAB antes de usarlos por primera vez. Para este propósito, 10 g del aceite para motor se disuelven en 500 ml de DF. Para mejorar la solubilidad puede ser necesario la ayuda de 10 ml de alfa-metil-naftaleno y repetir la homogeneización. Esta mezcla se evalúa inmediatamente en la prueba SEDAB. Cuando la mezcla se filtra impecablemente, el DF puede ser usado para hacer la prueba.

25 10 g del aceite para motor y 10 g del aditivo que se va a analizar se pesa cada uno en un matraz Erlenmeyer de 500 ml y luego se homogeneizan inclinando el matraz. En el caso de deficiente miscibilidad se adicionan además 10 ml de alfa-metilnaftaleno y la mezcla se homogeneiza otra vez. Se tapa con el tapón de vidrio el matraz que contiene esta mezcla y se acondiciona a temperatura de 90 °C en una estufa de secado durante 3 días.

30 Después del acondicionamiento, se deja que la mezcla enfríe a temperatura ambiente durante una hora y se evalúa visualmente buscando depósitos, turbidez, formación de gel, etc. La mezcla se lleva a 500 ml con combustible diésel y se mezcla perfectamente. Se evalúa visualmente. Si se han formado depósitos, estos deben ser suspendidos mediante la agitación vigorosa antes de hacer la prueba SEDAB. Después de reposar durante dos horas, la mezcla se evalúa visualmente otra vez y luego se filtra a través de un filtro de 0.8 µm a un diferencial de presión de 800 hPa (véase el Procedimiento de prueba SEDAB). La cantidad total tiene que ser filtrable dentro del tiempo fijado.

En el caso de observar presencia de depósitos, turbidez, formación de gel y/o filtrabilidad deficiente en la prueba SEDAB, el aditivo no puede ser clasificado como compatible con el aceite para motor. En el caso de obtener buena filtrabilidad y aspecto visual impecable, el aditivo puede ser clasificado como compatible con el aceite para motor.

35 Especificaciones para la prueba SEDAB:

500 ml de un DF previamente tratado se succionan a través de un filtro de membrana. Se determina el tiempo, en segundos, necesario para filtrar este volumen a 20 ± 2 °C y 200 hPa (es decir, el diferencial de presión aproximado de 800 hPa). Cuando este tiempo es mayor de dos minutos, se anota la cantidad de filtrado presente después de los dos minutos.

40 Instrumentos/materiales necesarios

- Filtro de membrana: de Sartorius, fabricado de nitrato de celulosa, blanco, liso, diámetro 50 mm, tamaño de poro 0,8 µm.
- Aparato de filtración: Unidad de filtración con embudo de 500 ml: Sartorius SM 16201
- Botella de succión: Capacidad 1000 ml
- 45 • Sistema de vacío: El sistema TOM-VAC 1 Automatiz Zerosystem de vacío constante con una presión mínima de 200 hPa
- Estufa de secado para tratamiento térmico a 90 ± 3 °C, sin circulación de aire
- Pinzas
- Cajas de Petri de vidrio, diámetro aproximado 125 mm, con tapa aceptable
- 50 • Recipiente para las muestras: probeta (capacidad 500 ml) con junta y tapón de vidrio.

Para preparar la muestra, el recipiente que contiene la bolsa del combustible original se agita con 20 sacudidas verticales. Se deja la muestra en reposo a temperatura ambiente durante 16 horas. Inmediatamente antes de hacer la medición se homogeneiza el combustible una vez más agitando (10 sacudidas) y se introduce en el embudo de 500 ml del aparato para la prueba.

55 Los filtros de membrana se acondicionan a 90 ± 3 °C durante media hora en una estufa de secado y luego se

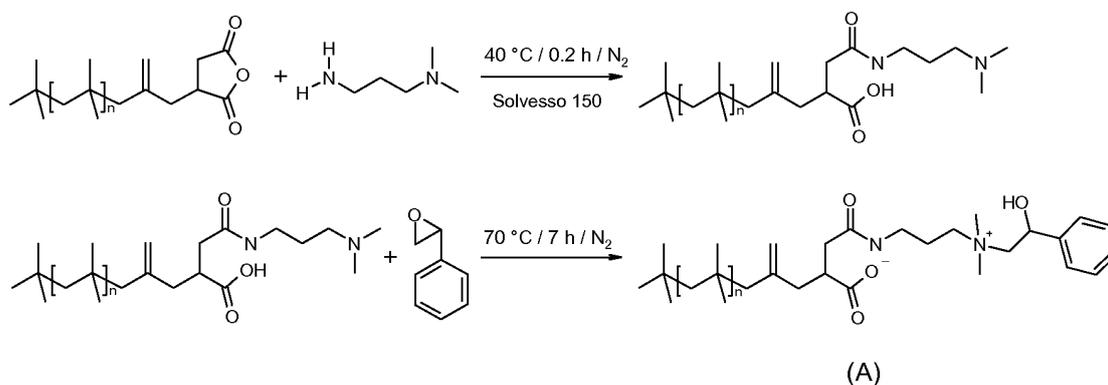
- guardan en un desecador hasta su uso. El filtro de membrana preparado de forma correspondiente se coloca en el aparato de filtración. El embudo de 500 ml se llena con toda la muestra (500 ml) y luego inmediatamente se aplica una presión de 200 hPa (absoluta, corresponde al diferencial de presión de aproximadamente 800 hPa). Se debe asegurar que no se vierte muestra de combustible después. El tiempo de filtración se reporta redondeo a los segundos completos. Si el tiempo de filtración de dos minutos se excede sin que toda la muestra sea filtrada, la prueba se termina y se mide el volumen de combustible que haya pasado hasta ese punto. En este caso, el resultado se comunica como ">2 minutos" y la cantidad de muestra (ml) filtrada en el momento en que la prueba se haya detenido. Cuando el tiempo de filtración de la muestra de más de dos minutos, el ejemplar correspondiente debe ser calentado a 50 °C durante 30 minutos y luego se filtrará. Si el resultado de la prueba es otra vez arriba de dos minutos, debe determinarse el contenido total de impurezas del combustible de acuerdo con la norma DIN 51419. Después de la filtración se enjuaga el embudo y el filtro con n-heptano y luego con éter de petróleo (40/80) para liberarlos del DF. El filtro de membrana se retira cuidadosamente de la placa del filtro con pinzas, se coloca en una placa de Petri limpia y se seca en una estufa de secado a 90 ± 3 °C con la tapa medio abierta durante 30 minutos. Después, la caja de Petri se coloca en el desecador para que se enfríe durante al menos 15 minutos.
- Las muestras que son filtrables en el transcurso de dos minutos mediante el procedimiento antes descrito se clasifican como "no críticas" con respecto al procedimiento experimental presente. Los combustibles diésel que no son filtrables en este tiempo deben ser clasificados como "críticos" y pueden dar origen a bloqueo del filtro en los vehículos y en las estaciones de llenado. En el caso de las muestras con comportamiento crítico, el filtro de membrana debe ser estudiado por medios ópticos (microscópicos) o por medio de espectroscopia de infrarrojo para determinar la causa del bloqueo.

B. Ejemplos de preparación y análisis:

Reactantes usados:

PIBSA:	Pm = 1100; índice de hidrólisis = 85 mg KOH/g [sic]
DMAPA:	Pm = 102,18
Óxido de estireno:	Pm = 120,15
Ácido acético:	Pm = 60,05

Ejemplo de preparación 1: Síntesis de una succinimida cuaternizada, libre de ácido, inventiva (PIBSA/DMAPA/óxido de estireno; amidación a 40 °C)

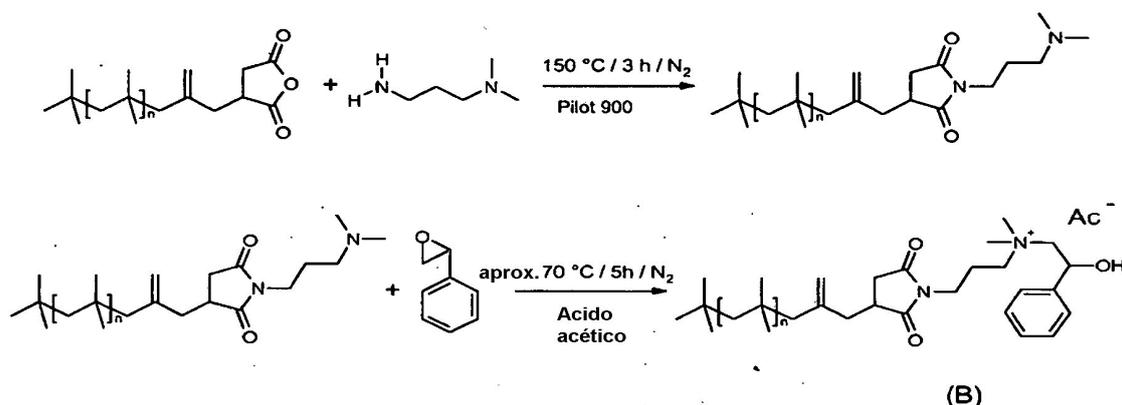


- 386,8 g (0,35 mol) de anhídrido poliisobuten succínico (PIBSA 1000) se disuelven en 176 g de Solvesso 150 en un matraz de 4 bocas, de 2 litros, a temperatura ambiente bajo una suave corriente de N_2 . Después de la adición de 29,9 g (0,29 mol) de 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA), la temperatura de la reacción se eleva a 40 °C. La solución se agita a 40 °C durante 10 minutos. Posteriormente se adicionan 34,2 g (0,29 mol) de (1,2-epoxietil)benceno, adición que es seguida por otro tiempo de reacción de 7 horas a 70 °C con N_2 . La solución finalmente se ajusta hasta un contenido de ingrediente activo de 50 % con 274,9 g de Solvesso 150.

Por análisis IR fue posible detectar la formación del producto de adición amida inventivo (A).

Por medio de los análisis ESI-LC/MS y MALDI-TOF-MS, se determinó por experimento la estructura betaína (A).

Ejemplo de preparación 2 (Comparación): Síntesis de una succinimida cuaternizada que contiene ácido (PIBSA/DMAPA/óxido de estireno/ácido acético) del mismo modo que se indica en el documento WO2006/135881



5 Todo el experimento se hizo bajo una corriente suave de N₂. La carga inicial de PIBSA 1000 (481,61 g) y el aceite Pilot 900 (84,99 g) se agita a 110 °C. Después se dosifica DMAPA (37,28 g) a 110-115 °C en el lapso de 42 minutos. Se observa una reacción ligeramente exotérmica. Posteriormente la mezcla se calienta a 150 °C y se agita a 150 °C durante 3 horas para eliminar el agua de la reacción. La mezcla se enfría entonces a temperatura ambiente y posteriormente se mezcla con MeOH (152 g), ácido acético (21,91 g) y óxido de estireno (43,84 g). Después de la mezcla se agita a reflujo (67-69 °C) durante 5 h. Después del reposo a 30-35 °C durante la noche, la mezcla se concentra por destilación (1 h/6 hPa/36 °C en baño de aceite). El peso final de 661,1 g se ajusta para un contenido de ingrediente activo de 50 % con aceite Pilot 900 (493.07 g).

10 Por análisis IR fue posible detectar la formación de la imida (B).

Por medio del análisis ESI-LC/MS y MALDI-TOF-MS se demostró experimentalmente la ausencia de la estructura betaína en (B).

C. Ejemplos de uso:

15 En los ejemplos de uso siguientes, se usaron los aditivos como una sustancia pura (tal y como se sintetizó en los ejemplos de preparación anteriores) o en forma de un paquete de aditivos. Los paquetes siguientes fueron usados:

M2450: Paquete de aditivos inventivo

Aditivo	Proporción (%)
Producto de acuerdo con el Ejemplo de preparación 1	48,06
Reductor de la turbidez	0,92
Antiespumante	1,11
Solveso 150	25,88
Pilot 900	24,03
Total	100

M2452: Paquete de aditivos comparativo

Aditivo	Proporción (%)
Producto de acuerdo con el Ejemplo de preparación 2	48.06
Reductor de la turbidez	0.92
Antiespumante	1.11
Solveso 150	49.91
Total	100

Ejemplo de uso 1: Determinación de la acción aditiva sobre la formación de depósitos en las toberas de inyección del motor diésel

a) Pruebas XUD9

Combustible usado: RF-06-03 (diésel de referencia, Haltermann Products, Hamburgo)

5 Los resultados se recopilaron en la tabla siguiente

Ejemplo	Denominación	Dosis del ingrediente activo [mg/kg]	Dosis del ingrediente activo en el combustible [mg/kg]	Restricción de flujo aguja de 0.1 mm Carrera del pistón [%]
#1	Valor del blanco	-	-	61
#2	Aditivo de acuerdo con el Ejemplo de preparación 1	60	30	4,2

b) Prueba DW10

Los resultados de la prueba se muestran en la figura 1. Los valores de t0 se grafican en ésta.

10 A este respecto, se muestra que, a la misma dosis (100 mg/kg del ingrediente activo, es decir 200 ppm del Ejemplo de preparación 1) el aditivo amida inventivo (rombos) y el aditivo comparativo imida (triángulos) reducen significativamente la pérdida de potencia que se observa para el combustible no aditivado (cuadros), aunque el aditivo inventivo estabiliza la pérdida de potencia restante en la región de aproximadamente 0,5 % por encima de la duración de la toda la prueba, es decir, se mantiene el 99,5 % de la potencia del motor máxima original. Con el aditivo comparativo correspondiente, no obstante, se mantiene solo una potencia de 98,5 % de la potencia del motor máxima original.

Ejemplo de uso 2: Determinación de las propiedades a temperatura baja – Breve prueba de sedimentación

20 DF para invierno, disponible en el comercio, fue aditivado en la forma que se indica en la tabla siguiente con aditivo de acuerdo con el Ejemplo de preparación 1 (# 3) y aditivo de acuerdo con el Ejemplo de preparación 2 (# 2), y también con el paquete de aditivos M2450 (# 5) o M2452 (# 4), y se sometió a una prueba DS. La comparación (# 1) usada fue DF con aditivo mejorador del flujo en frío sin amida ni imida.

El combustible a ensayar usado fue combustible diésel de Bayernoil, (CP -6.5 °C).

Todas las muestras de combustible (# 1 a # 5) fueron aditivadas además con mejorador de flujo en frío destilado medio, comercial (MDFI) y aditivo anti-sedimentante ceroso (WASA).

25 Se puede inferir a partir de los datos de las pruebas recopilados en la tabla siguiente que los valores CP y CFPPCC delta de los DF aditivados de acuerdo con la invención mejoraron significativamente en comparación con los DF que que contenían imida. La aditivación con amida puede de este modo mejorar significativamente el rendimiento en frío de los DF.

#1		#2		#3		#4		#5	
---		130 ppm		130 ppm		270,5 ppm		270,5 ppm	
---						M 2452		M 2450	
---		Comparación (Ej. Prep. 2)		Invención (Ej. Prep. 1)		Comparación (Ej. Prep. 2)		Invención (Ej. Prep. 1)	
CP	CFPP	CP	CFPP	CP	CFPP	CP	CFPP	CP	CFPP
-6,5	-27		-27		-27		-27		-27
CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS	CPKS	CFPPKS
-3,3	-20	-3,8	-21	-6,2	-28	-1,8	-20	-6,1	-28
Delta CP	---	Delta CP	---	Delta CP	---	Delta CP	---	Delta CP	---
3,2	---	2,7	---	0,3	---	4,7	---	0,4	---

CFPP: CFPP del combustible total

CFPPCC: CFPP de la fase inferior

CPCC: CP de la fase inferior

5 Delta CP: diferencia del CP del combustible aditizado solo con el mejorador de flujo en frío sin adición del Ejemplo de preparación 1 o 2

Ejemplo de uso 3: Determinación de la compatibilidad con el aceite para motor

Se efectuó la determinación de acuerdo con las especificaciones del DGMK Informe 531.

Aceite para motor usado: Wintershall 14W40 Multi Record Top

Combustible diésel (DF) usado: RF-06-03 (diésel de referencia, Haltermann Products, Hamburgo)

10 El aditivo que se va a analizar se mezcla con la misma cantidad de aceite mineral (10 g cada vez), se acondiciona 90 °C durante 3 días y se evalúa visualmente en el transcurso de estos. Posteriormente la mezcla se lleva a 500 ml con combustible diésel, se mezcla y se evalúa con la ayuda de la prueba de filtración SEDAB (del mismo modo definida en DGMK Informe 531).

Los resultados se recopilaron en la siguiente tabla:

# Prueba	Producto ^{a)} (del ejemplo de preparación X)	Visual 72 h/90 °C	Solubilidad en DF	Filtración
1	2 (comparación)	Sólido (no pasa)	Turbio, insoluble	No pasa
2	1 (inventivo)	Líquido (pasa)	Soluble	Pasa

^{a)} puesto que ambos productos contenían diferentes tipos de disolvente (Solvesso 150 o Pilot 900) como resultado de la síntesis, estos fueron mezclados con la misma cantidad del otro disolvente en cada caso antes de realizar la prueba, para dar condiciones idénticas para la prueba.

15

Ejemplo de uso 4: Determinación del efecto de los IDID

Se efectuó la determinación en una prueba de operación de un vehículo de pasajeros. El combustible diésel (DF) comercial EN590 fue aditizado (con aditivos para DF acostumbrados. El aditivo que iba a ser analizado (aditivo inventivo de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 1) fue adicionado al DF EN590. Para hacer la comparación se usó combustible EN590 comercial que no había sido mezclado con un aditivo inventivo. Después de que la prueba en el motor había terminado, los inyectores fueron revisados para buscar depósitos. Se observó un efecto positivo sorprendentemente claro sobre los IDID.

20

Realización de la prueba:

Un turismo con inyectores de conducto común (tipo imán) en el cual se había encontrado depósitos en los inyectores, se usó para hacer la evaluación del aditivo para determinar la eliminación de estos depósitos internos del inyector.

25

La presencia de depósitos internos pardos en los inyectores fue detectada por inspección visual de la cara de la bobina del solenoide, de la placa de la válvula en frente de la cara y de la cara del asiento de la válvula, y también fue apreciable mediante el funcionamiento áspero y ruidoso del motor. Del mismo modo fue posible inferir a partir de los datos leídos que la cantidad del volumen de combustible inyectado en el cilindro se desvió distintamente del valor normal.

30

El motor funcionó primero en la carretera con el tanque lleno con el diésel aditizado tradicional sin aditivo inventivo, el combustible base EN590 (50 litros, 750 km en operación mixta en carreteras, otras carreteras importantes y en la ciudad). No se observó mejoría en los depósitos internos cuando el vehículo funcionó con un tanque lleno con el combustible no aditizado (véase la tabla siguiente).

35

En el siguiente paso el tanque fue llenado con el mismo combustible base EN590, pero al que se había añadido el aditivo inventivo en una dosis de 120 mg/kg del material activo. Se condujo el coche otra vez durante 750 km en operación mixta. Los depósitos después de 750 km se redujeron claramente después de esta operación de prueba con combustible aditizado, como ya se había podido detectar por el funcionamiento suave, más silencioso del motor. Los datos leídos de la unidad de control del motor también mostraron que las cantidades de combustible inyectado disminuyeron al valor elegido.

40

Después de haber llenado dos veces el tanque y haber funcionado 1500 km con combustible aditizado de acuerdo con la invención, los depósitos pardos del inyector habían desaparecido por completo de la cara de la bobina del solenoide, la placa de la válvula en frente de la cara y la cara del asiento de la válvula, como se podía percibir visualmente después de que el inyector había sido abierto.

- 5 Estos resultados demuestran claramente que el aditivo inventivo eliminó completamente los depósitos internos del inyector (los IDID) a una dosis baja. Del mismo modo se puede concluir a partir de los resultados de la prueba que el aditivo también es capaz de prevenir la formación de los IDID aún con cantidades bajas de la dosis. Además, se encontró que el aditivo inventivo es capaz de eliminar no solo los IDID tipo cera o jabón sino también los depósitos poliméricos tipo carbón, sólidos.

10

Tabla

Estado	Total km en la prueba	km de prueba con combustible aditizado	Funcionamiento del motor	Inspección visual (cara de la bobina del solenoide)	Datos de ECU	Resultado
Vehículo normal para funcionamiento en el campo	0	0	Áspero, ruidoso	Depósitos pardos severos	Volumen de combustible inyectado fuera del valor elegido	Depósitos severos (que contenían carbono)
1 ^{er} llenado del tanque + funcionam. combustible aditizado (combustible base EN590)	750	0	Áspero, ruidoso	Depósitos pardos severos	Volumen de combustible inyectado fuera del valor elegido	Depósitos severos sin mejoramiento (que contenían carbono)
1 ^{er} llenado del tanque + funcionam. c/ combustible aditizado (dosis 120 mg/kg)	1500	750	Más silencioso	Depósitos disminuidos	Volumen de combustible inyectado dentro del valor elegido	Depósitos disminuidos
2 ^o llenado del tanque + funcionam. c/combustible aditizado (dosis 120 mg/kg)	2250	1500	Suave, silencioso	Los depósitos desaparecieron por completo	Volumen de combustible inyectado dentro del valor elegido	Los depósitos desaparecieron por completo

Se hace referencia explícitamente a la descripción de las publicaciones que se citan en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de nitrógeno cuaternizado con epóxido que puede obtenerse por un procedimiento de adición realizado sin ácido, en el que:
- 5 a) un compuesto que contiene al menos un grupo, que contiene oxígeno o nitrógeno, reactivo con el anhídrido y que además contiene al menos un grupo amino cuaternizable se añade a un compuesto anhídrido policarboxílico, comprendiendo el compuesto anhídrido policarboxílico al menos un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 113 a 10 000; y
- b) se cuaterniza el producto de la etapa a),
- 10 como aditivo para controlar, tal como especialmente prevenir o reducir, los depósitos internos del inyector diésel (IDID) en motores diésel de inyección directa.
2. Uso de un compuesto de nitrógeno cuaternizado con epóxido que puede obtenerse por un procedimiento de adición realizado sin ácido, en el que:
- 15 a) un compuesto que contiene al menos un grupo, que contiene oxígeno o nitrógeno, reactivo con el anhídrido y que además contiene al menos un grupo amino cuaternizable se añade a un compuesto anhídrido policarboxílico, comprendiendo el compuesto anhídrido policarboxílico al menos un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 113 a 10 000; y
- b) se cuaterniza el producto de la etapa a),
- 20 como aditivo para controlar, tal como especialmente prevenir o reducir, la disminución de flujo en motores diésel, determinada según el procedimiento de ensayo XUD9; estando contenido el compuesto de nitrógeno cuaternizado en una proporción de 10 a 5000 ppm en peso, con respecto a la cantidad total de combustible.
3. Uso de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto anhídrido policarboxílico es un anhídrido di, tri o tetracarboxílico.
4. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto anhídrido policarboxílico es el anhídrido de un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀.
- 25 5. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto anhídrido policarboxílico contiene al menos un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 350 hasta 5000.
6. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto reactivo con el anhídrido se selecciona de:
- 30 a) mono- o poliaminas sustituidas con hidroxihidroalquilo con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;
- b) poliaminas de cadena lineal o ramificada, cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas con al menos un grupo amino primario o secundario y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizable;
- c) piperazinas.
- 35 7. Uso de conformidad con la reivindicación 6, en el que el compuesto reactivo con el anhídrido se selecciona de:
- a) monoaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias o terciarias sustituidas con hidroxialquilo;
- 40 b) diaminas alifáticas de cadena lineal o ramificada, con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario.
8. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente cuaternizador se selecciona de epóxidos de hidrocarbilo.
- 45 9. Uso de conformidad con la reivindicación 8, en el que la cuaternización se efectúa sin adición de un donador H⁺, especialmente sin adición de ácido.
10. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa a) se realiza a una temperatura de menos de 80 °C y especialmente a una temperatura en el intervalo desde 30 a 70 °C, en particular de 40 a 60 °C.
- 50 11. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa a) se realiza durante un período de 1 a 120 minutos, especialmente de 10 a 30 minutos.

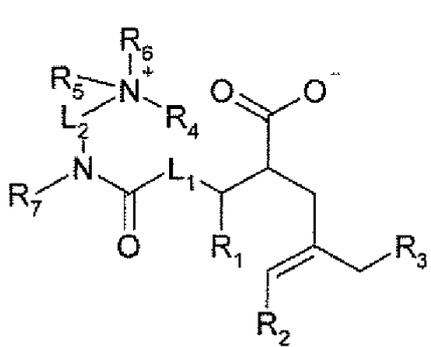
12. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) se realiza a una temperatura en el intervalo de 40 a 80 °C.

13. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) se realiza durante un período de 1 a 10 horas.

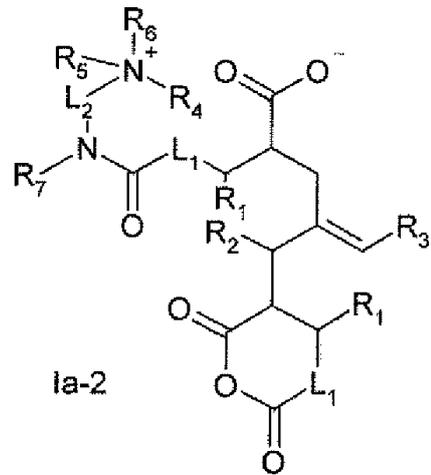
5 14. Uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) se realiza con un epóxido de hidrocarbilo como agente cuaternizador en ausencia de ácido libre.

15. Uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de acuerdo con la etapa a) y/o b) se realiza en ausencia de un disolvente, especialmente de un disolvente prótico orgánico.

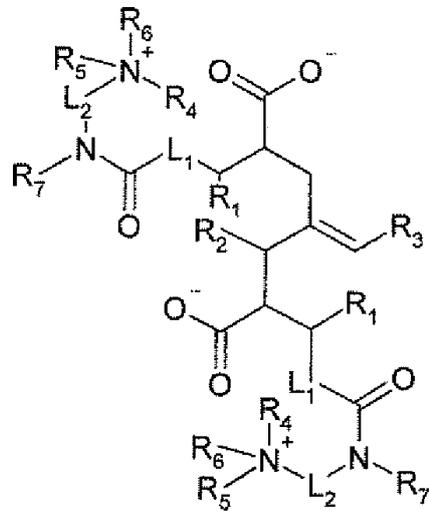
10 16. Uso de al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado seleccionado de compuestos de las fórmulas generales:



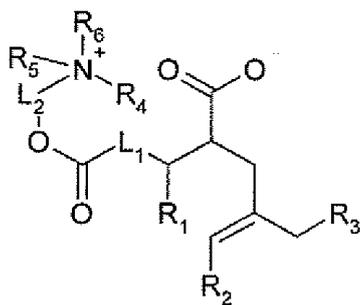
Ia-1



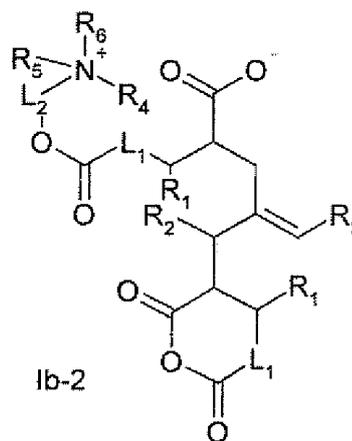
Ia-2



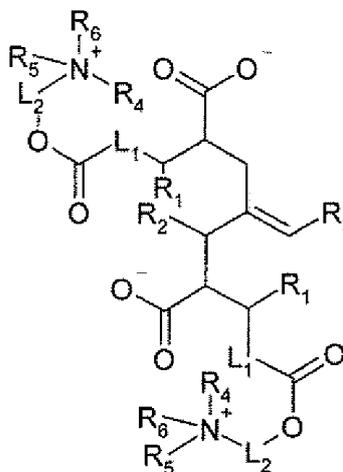
Ia-3



Ib-1



Ib-2



Ib-3

en las que R_1 representa H o un resto hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada, que puede dado el caso estar mono- o polisustituido con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocarbilo y/o acilo o que presenta uno o más grupos éter en la cadena hidrocarbilo, y, representa especialmente H o hidrocarbilo de cadena corta, especialmente alquilo;

R_2 representa H o alquilo, R_3 representa hidrocarbilo, especialmente hidrocarbilo de cadena larga, como por ejemplo, un resto polialquileno;

al menos uno de los restos R_4 , R_5 y R_6 es un resto introducido por cuaternización, especialmente un resto hidrocarbilo o un resto hidrocarbilo sustituido con hidroxilo y los restos restantes se seleccionan de restos hidrocarbilo cíclico, de cadena lineal o ramificada, los cuales están dado el caso mono o polisustituidos y/o presentan uno o más heteroátomos; R_7 representa H o un resto hidrocarbilo lineal o ramificado que dado el caso puede estar mono o polisustituido con restos hidroxilo, carboxilo, hidrocarbilo y/o acilo, o presenta uno o más grupos éter en la cadena hidrocarbilo, o R_7 junto con uno de los restos R_4 , R_5 y R_6 forma un grupo puente;

L_1 representa un enlace químico o un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada, y

L_2 representa un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada que dado el caso lleva uno o más heteroátomos o sustituyentes,

como aditivo para controlar, especialmente para prevenir o reducir, los depósitos internos del inyector diésel (IDID) en motores diésel de inyección directa, o la disminución de flujo en motores diésel, determinada según el procedimiento de ensayo XUD9.

17. Uso de conformidad con la reivindicación 16, en el que el compuesto está esencialmente libre de donadores de H^+ , especialmente libre de ácido, y sobre todo no presenta ácidos inorgánicos ni ácidos orgánicos de cadena corta.

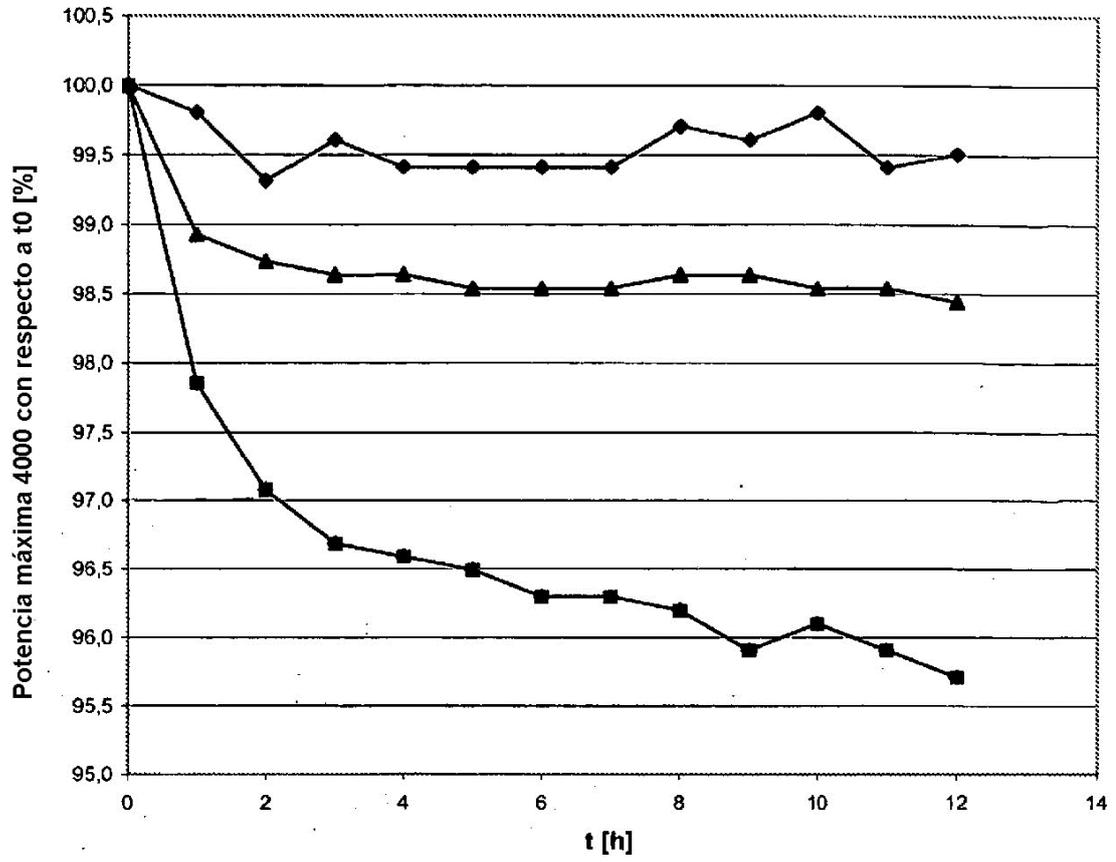


Fig.1