

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 571**

51 Int. Cl.:

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

C10L 10/00 (2006.01)

C10L 10/18 (2006.01)

C10L 1/236 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2011 PCT/EP2011/060429**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11161149**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2011 E 11726809 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2585498**

54 Título: **Copolímero cuaternizado**

30 Prioridad:

25.06.2010 EP 10167372

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

10.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRABARSE, WOLFGANG;
KÖNIG, HANNAH MARIA;
TOCK, CHRISTIAN;
RÖGER-GÖPFERT, CORNELIA;
VÖLKEL, LUDWIG y
BÖHNKE, HARALD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 680 571 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

Copolímero cuaternizado

La presente invención se refiere al uso de un copolímero cuaternizado, el cual puede obtenerse mediante los pasos de reacción

- 5 (A) copolimerización de uno o de varios hidrocarburos C_2 a C_{100} (monómero 1) etilénicamente insaturados, de cadena lineal, ramificados o cíclicos, los cuales pueden portar uno o varios sustituyentes con función oxígeno o nitrógeno, los cuales no pueden reaccionar con aminas para formar amidas o imidas o con alcoholes para formar ésteres, con uno o varios ácidos carboxílicos C_3 a C_{12} etilénicamente insaturados o derivados de ácido
- 10 carboxílico C_3 a C_{12} (monómero M2), los cuales portan una o dos funciones de ácido carboxílico y que pueden reaccionar con aminas para formar amidas o imidas o con alcoholes para formar ésteres, para formar un copolímero (CP) con un peso molecular promedio M_n de 500 a 20.000;
- (B) amidación o imidación o esterificación parcial o total de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) mediante reacción con una o varias oligoaminas (OA) con 2 a 6 átomos de nitrógeno o alcoholaminas (AA), que contienen respectivamente al menos un átomo de nitrógeno primario o secundario o al
- 15 menos un grupo hidroxilo y al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable;
- (C) cuaternización parcial o total del al menos un átomo de nitrógeno terciario en las unidades OA o AA con al menos un agente de cuaternización (QM) elegido de epóxidos;

20 pudiendo llevarse a cabo los pasos (B) y (C) también en orden inverso, de manera que la amidación o imidación o esterificación parcial o total de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) puede producirse mediante reacción con las oligoaminas (OA) o alcoholaminas (AA) ya cuaternizadas según el paso de reacción (C), en una cantidad de 10 a 5000 ppm en peso en carburantes para el funcionamiento de motores diesel de inyección directa. Se describe aquí también un procedimiento para la producción de un copolímero cuaternizado de este tipo. Se describen aquí también carburantes con un contenido de un copolímero cuaternizado de este tipo.

25 La presente invención se refiere además de ello al uso de este copolímero cuaternizado como aditivo de carburante para la reducción o la evitación de sedimentaciones en el sistema de inyección de motores diesel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de conducto común, para la reducción del consumo de carburante de motores diesel de inyección directa, en particular de motores diesel con sistemas de inyección de conducto común, y para la minimización de la pérdida de potencia (*power/loss*) en motores diesel de inyección directa, en particular de motores diesel con sistemas de inyección de conducto común.

30 En los motores diesel de inyección directa el carburante se inyecta a través de una boquilla de inyección de varios orificios que llega directamente a la cámara de combustión y se distribuye muy finamente (nebuliza), en lugar de introducirse como en el motor diesel clásico (de cámara) en una antecámara o cámara de vórtice. La ventaja de los motores diesel de inyección directa se encuentra en su potencia alta para motores diesel y aún así consumo bajo. Estos motores alcanzan además de ello un momento de giro muy alto ya incluso en caso de número de revoluciones bajo.

35 Actualmente se emplean esencialmente tres procedimientos para inyectar el carburante directamente en la cámara de combustión del motor diesel: la bomba de inyección de distribución convencional, el sistema de bomba-boquilla (*Unit-Injector-System* o *Unit-Pump-System*) y el sistema de conducto común.

40 En el sistema de conducto común el carburante diesel es transportado por una bomba con presiones de hasta 2000 bares hacia un conducto de alta presión, el conducto común. Partiendo del conducto común se extienden conductos de derivación hacia los diferentes inyectores, los cuales inyectan el carburante directamente en la cámara de combustión. En este caso al conducto común llega siempre la presión completa, lo cual permite una inyección múltiple o un modo de inyección especial. En los otros sistemas de inyección es posible por el contrario solo una inyección. La inyección en el caso del conducto común se divide esencialmente en tres grupos: (1.) inyección previa, mediante la cual se logra esencialmente una combustión más blanda, de manera que se reducen ruidos de combustión duros ("clavado") y la marcha del motor aparenta tranquilidad; (2.) inyección principal, la cual es responsable en particular de un desarrollo de momento de giro bueno; y (3.) inyección posterior, la cual se ocupa en particular de un valor de NO_x bajo. En esta inyección posterior el carburante normalmente no se quema, sino que se evapora en el cilindro mediante calor residual. El gas de escape/mezcla de carburante que se forma en este caso se transporta a la instalación de gas de escape, donde el carburante actúa en presencia de catalizadores adecuados como agente de reducción de los óxidos nítricos NO_x .

45 Mediante la inyección variable individual de cilindro puede influirse de manera positiva en el caso del sistema de inyección de conducto común en la emisión de sustancias contaminantes del motor, por ejemplo, la emisión de óxidos nítricos (NO_x), monóxido de carbono (CO) y en particular de partículas (hollín). Esto permite por ejemplo, que

50 los motores equipados con sistemas de inyección de conducto común puedan hacer frente a la norma Euro 4 en teoría también sin filtro de partículas adicional.

55 En los motores diesel de conducto común modernos pueden conformarse en determinadas condiciones, por ejemplo, en el caso del uso de carburantes con contenido de biodiesel o de carburantes con ensuciamientos

metálicos, como compuestos de cinc, sedimentos en las aberturas de inyector, los cuales influyen negativamente en el comportamiento de inyección del carburante y de esta manera influyen negativamente en el funcionamiento del motor, es decir, reducen en particular el rendimiento, pero en parte también empeoran la combustión. La conformación de sedimentos se refuerza mediante perfeccionamientos constructivos de los inyectores, en particular mediante la modificación de la geometría de las boquillas (aberturas cónicas más estrechas con salida redondeada). Para el funcionamiento óptimo duradero de motor e inyectores han de evitarse o reducirse este tipo de sedimentos en las aberturas de boquilla mediante aditivos de carburante adecuados.

Ha sido por tanto tarea de la presente invención poner a disposición aditivos de carburante, los cuales ofrecen una solución a las carencias que se han descrito anteriormente, es decir, evitan o reducen en particular sedimentaciones en los sistemas de inyección, sobre todo en los inyectores, de motores diesel de inyección directa, reducen el consumo de combustible de motores diesel de inyección directa y minimizan pérdidas de potencia en este tipo de motores.

Del estado de la técnica se conocen alquil o alquencil succinimidas C_8 a C_{200} como aditivos detergentes para carburantes, como carburantes de destilado medio y gasolina. De esta manera se describen en el documento WO 02/092645 (1) polialquencil succinimidas, como poliisobutenil succinimida como aditivos para carburantes, como carburante diesel, combustible para calefacción o gasolina o para lubricantes, que pueden contener, evidentemente condicionados por la producción, hasta un 30 % en peso de las correspondientes polialquencil succinamidas o semiamidas de ácido succínico. Estas polialquencil succinimidas han de hacer frente a las sedimentaciones de motor y a las sedimentaciones en las boquillas de inyección.

Del documento WO 2006/100083 (2) se conoce que determinados aditivos detergentes reducen la cantidad de partículas en las emisiones de gas de escape de motores diesel de inyección directa, como motores diesel con sistemas de inyección de conducto común. Como aditivos detergentes se mencionan entre otros, grupos derivados de anhídrido de ácido succínico con aditivos con contienen grupos hidroxilos y/o amino y/o amido y/o imido, como los correspondientes derivados de anhídrido de poliisobutenil succinimida, en particular con poliaminas alifáticas. En el caso de las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido se trata por ejemplo de grupos de ácido carbónico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di o poliaminas, que además de la función de amida presentan también grupos amino, derivados de ácido succínico con una función de ácido y una de amida, imidas de ácido carbónico con monoaminas, imidas de ácido carbónico con di o poliaminas, que además de la función de imida presentan también grupos amino libres, o diimidas, que se forman mediante reacción de di o poliaminas con dos derivados de ácido succínico.

En el documento EP 1 887 074 A1 (3) se describe un procedimiento para la eliminación o la reducción de sedimentaciones de inyector en motores diesel mediante el uso de productos de reacción entre un ácido succínico substituido con hidrocarbilo o su anhídrido, por ejemplo, anhídrido de poliisobutenil succinimida, e hidracina. Entre estos productos de reacción se mencionan también estructuras de hidracida parciales. En el documento WO 2006/135881 (4) se describe la condensación de agentes acilantes substituidos con hidrocarbilo, los cuales pueden obtenerse mediante reacción eno de olefinas con anhídrido maleico, con aminas con un grupo amino terciario adicional y cuaternización posterior del grupo amino terciario para formar sales de amonio cuaternarias, las cuales son adecuadas como aditivos de carburante para la limpieza y el mantenimiento limpio de sistemas de entrada de motores de combustión interna.

El documento US 5766237 divulga una imida a partir de un copolímero basado en una alfa olefina y un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado y una poliamina y su uso como aditivo para destilados medios de aceite mineral. Los grupos amino secundarios o terciarios contenidos en los copolímeros pueden presentarse también en forma cuaternizada, por ejemplo, mediante reacción de las imidas con ácidos inorgánicos u orgánicos o mediante alquilación con agentes reactivos de alquilación conocidos. Las mezclas de polímero conforme a la invención se usan como aditivo para destilados medios de aceite mineral, entendiéndose con ello petróleo, aceite de calefacción o carburantes diesel. La cantidad de mezcla de polímero en los destilados medios de aceite mineral es normalmente de 10 a 10000 ppm.

Las alquil o alquencil succinimidas C_8 a C_{200} que se han descrito conocidas del estado de la técnica y usadas habitualmente en la práctica, como poliisobutenil succinimida y sistemas relacionados, solo son capaces de solucionar en una medida insuficiente la tarea especial que se ha descrito; sin embargo, su uso no tiene ningún efecto negativo en la presente invención como aditivo de carburante adicional en una cantidad subordinada.

Esta tarea se soluciona mediante el uso del copolímero cuaternizado que se ha mencionado inicialmente, el cual puede obtenerse mediante los pasos de reacción (A), (B) y (C). Se describe aquí también un procedimiento para la preparación de un copolímero cuaternizado, el cual se caracteriza porque se llevan a cabo los siguientes pasos de reacción:

(A) copolimerización de uno o de varios hidrocarburos C_2 a C_{100} (monómero 1) etilénicamente insaturados, de cadena lineal, ramificados o cíclicos, los cuales pueden portar uno o varios sustituyentes con función oxígeno o nitrógeno, los cuales no pueden reaccionar con aminas para formar amidas o imidas o con alcoholes para formar ésteres, con uno o varios ácidos carboxílicos C_3 a C_{12} etilénicamente insaturados o derivados de ácido

- carboxílico C₃ a C₁₂ (monómero M2), los cuales portan una o dos funciones de ácido carboxílico y que pueden reaccionar con aminas para formar amidas o imidas o con alcoholes para formar ésteres, para formar un copolímero (CP) con un peso molecular promedio M_n de 500 a 20.000;
- 5 (B) amidación o imidación o esterificación parcial o total de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) mediante reacción con una o varias oligoaminas (OA) con 2 a 6 átomos de nitrógeno o alcoholaminas (AA), que contienen respectivamente al menos un átomo de nitrógeno primario o secundario o al menos un grupo hidroxilo y al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable;
- (C) cuaternización parcial o total del al menos un átomo de nitrógeno terciario en las unidades OA o AA con al menos un agente de cuaternización (QM);
- 10 pudiendo llevarse a cabo los pasos (B) y (C) también en orden inverso, de manera que la amidación o imidación o esterificación parcial o total de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) puede producirse mediante reacción con las oligoaminas (OA) o alcoholaminas (AA) ya cuaternizadas según el paso de reacción (C).
- 15 El copolímero (CP) producido en el paso de reacción (A) se conoce en principio del documento EP-A 307 815 (6). Allí se recomienda el uso del copolímero (CP) en forma de sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo para evitar o reducir apariciones de desgaste en las válvulas de motores de gasolina y para reducir simultáneamente la corrosión en motores de gasolina.
- Como sustituyentes con función oxígeno o nitrógeno facultativos pueden aparecer en los monómeros (M1) en el paso de reacción (A) por ejemplo átomos del oxígeno del éter o grupos de amida del ácido carboxílico.
- 20 En una forma de realización preferente los monómeros (M1) en el paso de reacción (A) están elegidos entre alquenos C₂ a C₄₀, cicloolefinas C₃ a C₁₀, alquilviniléteres con 1 a 30 átomos de carbono en el grupo alquilo, cicloalquilviniléteres con 3 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo y oligo o poliisobutenos con 8 a 96 átomos de carbono.
- 25 Son ejemplos de alquenos C₂ a C₄₀ de cadena recta o ramificados, los cuales se adecuan bien, etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 3-metilbuteno-1, 1-hexeno, 4-metilpenteno-1, 3,3-dimetilbuteno-1, 1-hepteno, 4-metilhexeno-1, 5-metilhexeno-1, 4,4-dimetilpenteno-1, 1-octeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, mezcla de isómeros de 2,4,4-trimetilpenteno-1 y 2,4,4-trimetilpenteno-2 ("diisobuteno"), 4,4-dimetilhexeno-1, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-olefina C₂₀, 1-olefina C₂₂, 1-olefina C₂₄, 1-olefina C₂₆, 1-olefina C₂₈, 1-olefina C₃₀, 1-olefina C₄₀, 1-olefina C₂₀₋₂₄, 1-olefina C_{22/24}, 1-olefina C₂₄₋₂₈, así como
- 30 mezclas de los alquenos mencionados entre sí. Entre éstos son preferentes los alquenos C₁₂ a C₃₀ de cadena recta o ramificados, en particular los alquenos C₁₆ a C₂₆ de cadena recta o ramificados, sobre todo los alquenos C₂₀ a C₂₄ de cadena recta o ramificados.
- 35 Son ejemplos de cicloolefinas C₃ a C₁₀ que se adecuan bien, el ciclobuteno, el ciclopenteno, el ciclohexeno, el ciclohepteno y el cicloocteno, así como mezclas de las mencionadas cicloolefinas entre sí. Entre ellos son preferentes el ciclopenteno y el ciclohexeno.
- 40 Son ejemplos de alquilviniléteres con 1 a 30 átomos de carbono en el grupo alquilo de cadena recta o ramificado que se adecuan bien, metilviniléter, etilviniléter, n-propilviniléter, isopropilviniléter, n-butilviniléter, isobutilviniléter, butilviniléter terciario, n-pentilviniléter, n-hexilviniléter, 2-metilpentilviniléter, n-heptilviniléter, n-octilviniléter, 2-etilhexilviniléter, 2,2,4-trimetilpentilviniléter, n-decilviniléter, 2-propilheptilviniléter, n-dodecilviniléter, isododecilviniléter, n-tridecilviniléter, isotridecilviniléter, n-tetradecilviniléter, n-hexadecilviniléter, n-octadecilviniléter, n-icosilviniléter, n-docosilviniléter, n-tetracosilviniléter, n-hexacosilviniléter, n-octacosilviniléter, oleilviniléter, así como mezclas de los alquilviniléteres mencionados entre sí. De ellos son preferentes los alquilviniléteres con grupos alquilo C₈ a C₂₆ de cadena recta o ramificados, en particular grupos alquilo C₁₂ a C₂₄ de cadena recta o ramificados, sobre todo grupos alquilo C₁₆ a C₂₂ de cadena recta o ramificados
- 45 Son ejemplos de cicloalquilviniléteres con 3 a 10 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo que se adecuan bien, ciclobutilviniléter, ciclopentilviniléter, ciclohexilviniléter, cicloheptilviniléter y ciclooctilviniléter, así como mezclas de los cicloalquilviniléteres que se han mencionado, entre sí. De entre ellos son preferentes el ciclopentilviniléter y el ciclohexilviniléter.
- 50 Como oligo o poliisobutenos con 8 a 96 átomos de carbono, en particular 44 a 92 átomos de carbono, se tienen en consideración sobre todo los poliisobutenos con un alto contenido en dobles enlaces de posición final (posición α), típicamente de al menos un 70 % en moles, en particular de al menos un 80 % en moles, por ejemplo, aquellos con un peso molecular promedio M_n de 550, 700 o 1000.
- 55 Además de los monómeros (M1) preferentes que se han mencionado, pueden usarse por ejemplo además de ello también amidas de ácido acrílico o ácido metacrílico, como N-(C₁-C₃₀-alquil)-amidas de ácido acrílico, N,N-di-(C₁-C₃₀-alquil)-amidas de ácido acrílico, N-(C₁-C₃₀-alquil)-amidas de ácido metacrílico o N,N-di-(C₁-C₃₀-alquil)-amidas de ácido metacrílico como monómero (M1).
- De manera preferente los monómeros (M1) portan en el paso de reacción (A) el enlace doble etilénicamente

insaturado polimerizable en la posición α , es decir, en el monómero (M1) se presenta el enlace doble etilénicamente insaturado en posición final en forma del elemento estructural $>C=H_2$.

5 En una forma de realización preferente los monómeros (M2) se seleccionan en el paso de reacción (A) de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, así como sus anhídridos, haluros, es decir, sus fluoruros, cloruros, bromuros o yoduros, y ésteres, en particular sus ésteres de alquilo C_1 a C_{30} . Son particularmente preferentes el ácido maleico y el anhídrido de ácido maleico.

10 Además de los monómeros (M2) preferentes que se han mencionado, pueden usarse por ejemplo además de ello también ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido 1-butenico, ácido 1-pentanoico, ácido 1-hexanoico, ácido 1-heptanoico, ácido 1-octanoico, ácido 1-nonanoico, ácido 1-decanoico, ácido 1-undecanoico, ácido citracónico o ácido mesacónico, así como sus anhídridos, haluros, es decir, sus fluoruros, cloruros, bromuros o yoduros, y ésteres, en particular sus ésteres de alquilo C_1 a C_{30} , como monómero (M2).

Habitualmente las unidades de monómero (M1) y (M2) se presentan en una proporción de peso de 30:70 a 70:30, en particular de 40:60 a 60:40, en el copolímero del paso de reacción (A).

15 El copolímero (CP) presenta un peso molecular promedio M_n de 500 a 20.000, en particular de 1000 a 18.000, sobre todo de 4000 a 16.000 (determinado respectivamente mediante cromatografía por permeación en gel), y normalmente una polidispersidad (cociente de peso molecular promedio en peso y peso molecular promedio: $PDI = M_w/M_n$) de 1,3 a 10, en particular de 1,6 a 5, sobre todo de 2,0 a 2,5.

20 Las dos unidades de monómero (M1) y (M2) se encuentran en el copolímero (CP) normalmente distribuidas de manera alterna o estadística. Mediante modos de proceder particulares, conocidos por el experto, pueden producirse no obstante en principio también copolímeros en bloque de los monómeros (M1) y (M2).

25 La copolimerización de los monómeros (M1) y (M2) se produce normalmente de manera radical. Se sirve de técnicas de polimerización habituales conocidas como la polimerización en masa, en suspensión, por precipitación o en solución. Se inicia normalmente con los iniciadores radicales habituales, por ejemplo, con peróxido de acetilciclohexano sulfonilo, peroxidicarbonato de diacetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, di-2-etilhexilperoxidicarbonato, butilperneodecanoato terciario, 2,2'-azobis-(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), butilperpivalato terciario, butilper-2-etilhexanoato terciario, butilpermaleinato terciario, 2,2'-azobis-(isobutironitrilo), bis-(butilperóxido terciario)-ciclohexano, butilperoxiisopropilcarbonato terciario, butilperacetato terciario, dicumilperóxido, di-terc.-amilperóxido, di-terc.-butilperóxido, p-metanohidroperóxido, cumolhidroperóxido, butilhidroperóxido terciario o mezclas de los iniciadores radicales mencionados. Habitualmente los iniciadores radicales se usan en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, en particular de 0,2 a 5 % en peso, calculado en relación con la cantidad total de los monómeros usados.

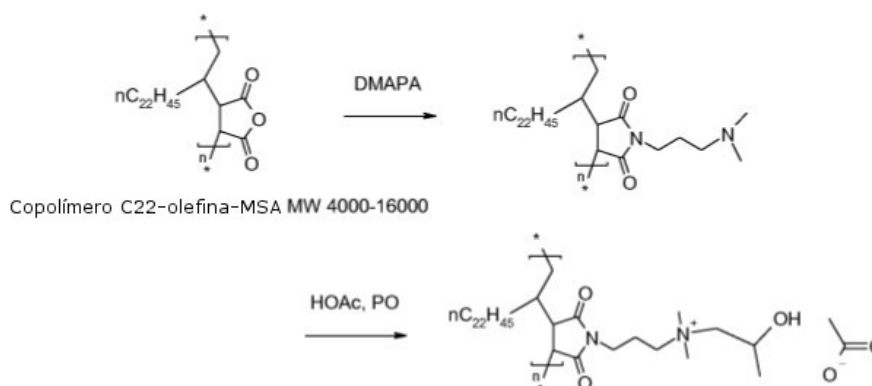
35 Normalmente la copolimerización se produce a temperaturas de 40 a 250 °C, en particular de 80 a 220 °C, trabajándose en caso del uso de monómeros (M1) ligeramente volátiles con temperaturas de ebullición por debajo de la temperatura de copolimerización de manera conveniente bajo presión. La copolimerización se lleva a cabo habitualmente mediante exclusión de aire y oxígeno, es decir, cuando no puede trabajarse en condiciones de ebullición se usan agentes de inertización como nitrógeno, ya que el oxígeno retarda la copolimerización. El uso también de coiniciadores redox, como por ejemplo, benzoína, dimetilnilina, ácido ascórbico, así como complejos solubles orgánicos de metales pesados como cobre, cobalto, manganeso, hierro, níquel y cromo, puede acelerar la copolimerización.

40 Para el control del peso molecular, en particular para la preparación de un copolímero con un peso molecular relativamente bajo, pueden usarse reguladores. Son reguladores adecuados por ejemplo, los alcoholes de alilo y compuestos mercapto orgánicos como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropionico, butilmercaptano terciario, n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano o dodecilmercaptano terciario, los cuales se usan habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros usados.

45 Si se usa en la preparación de (CP) la técnica de polimerización de la polimerización en suspensión, de precipitación o en solución, es necesario el uso de un disolvente inerte adecuado o de una mezcla de disolventes. Para ello se adecuan en general, naturalmente siempre de manera específica para la técnica de polimerización empleada en cada caso, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos como el pentano, el hexano, el heptano, el octano, el isooctano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el etilciclohexano, el dimetilciclohexano o el dietilciclohexano, hidrocarburos aromáticos como tolueno, xilenos, etilbenceno o cumeno, mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos de punto alto de ebullición, como pueden obtenerse comercialmente en particular bajo la denominación "Solvesso", por ejemplo, Solvesso 150 o Solvesso 200, hidrocarburos halogenados alifáticos como diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, 1,1- o 1,2-dicloroetano, 1,1,1- o 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,2-dicloropropano, cloruro de butilo, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetracloro-2,2-difluoroetano o 1,1,2,2-tetra-cloro-1,2-difluoroetano y éteres como dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, éter metil terc.-butílico, dioxano, tetrahidrofurano, éter dimetilico de dietilenglicol, así como mezclas de los disolventes mencionados.

En la polimerización de precipitación y en la polimerización en suspensión es conveniente o necesario el uso de coloides protectores. Los coloides protectores son habitualmente sustancias poliméricas, las cuales tienen una buena capacidad de disolución en el disolvente usado y no reaccionan con los monómeros. Son coloides protectores adecuados, los cuales pueden usarse en la preparación de (CP), por ejemplo copolímeros del anhídrido maleico con vinilalquileteres y/u olefinas con 8 a 20 átomos de carbono, así como su monoéster con alcoholes C₁₀ a C₂₀ o sus mono o diamidas con alquilamidas C₁₀ a C₂₀, así como polialquilviniléteres, cuyo grupo alquilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo, polimetil-, polietil-, poliisobutil- o polioctadecilviniléter. Las cantidades añadidas de coloides protectores se encuentran habitualmente en de 0,05 a 4 % en peso, en particular en de 0,1 a 2 % en peso, siendo ventajosa a menudo la combinación de varios coloides protectores.

- 10 La ecuación de reacción que se ilustra a continuación muestra según la presente invención a modo de ejemplo las estructuras de un copolímero CP de 1-olefina C₂₂ y anhídrido de ácido maleico ("MSA") (significando "MW" el peso molecular promedio M_n), el correspondiente producto de amidación con 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina ("DMPAP") y el correspondiente producto de cuaternización con óxido de propileno ("PO") / ácido acético ("HOAc"):

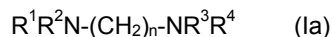


- 15 Las oligoaminas (OA) usadas en el paso de reacción (B) presentan de manera preferente en total de 2 a 4 átomos de nitrógeno, en particular en total 2 o 3 átomos de nitrógeno, sobre todo en total 2 átomos de nitrógeno, de los cuales en cada caso al menos uno representa un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable.

- 20 Las alcoholaminas (AA) usadas en el paso de reacción (B) presentan de manera preferente de 1 a 3 átomos de nitrógeno, de los cuales al menos uno representa un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable, y de 1 a 3 grupos hidroxilos, en particular un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable y un grupo hidroxilo. Los grupos hidroxilo son normalmente grupos hidroxilo alcohólicos, es decir, son portados por un átomo de carbono sp³-hibridado.

Las oligoaminas (OA) y las alcoholaminas (AA) usadas en el paso de reacción (B) presentan habitualmente un número de carbonos total de como máximo 75, en particular de como máximo 50, sobre todo de como máximo 30.

- 25 Para la amidación o imidación parcial o completa de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en el (CP) en el paso de reacción (B) se adecuan como oligoaminas (OA) en una forma de realización preferente, compuestos de la fórmula general (Ia)



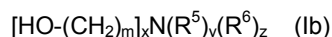
en la cual

- 30 las variables R¹ y R² significan hidrógeno o grupos alquilo C₁ a C₂₀, significando al menos una de las variables R¹ y R² hidrógeno,

las variables R³ y R⁴ indican independientemente entre sí grupos alquilo C₁ a C₂₀ o junto con el átomo de nitrógeno, al cual están ligados, forman un heterociclo de cinco miembros o de seis miembros saturado, parcialmente insaturado o insaturado, y

- 35 la variable n representa un número de 1 a 12, en particular de 2 a 6, sobre todo los números 2 o 3.

Para la esterificación parcial o completa de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en (CP) en el paso de reacción (B) se adecuan como alcoholaminas (AA) en una forma de realización preferente, compuestos de la fórmula general (Ib)



- 40 en la cual

las variables R⁵ y R⁶ indican independientemente entre sí grupos alquilo C₁ a C₂₀ o en caso de y = z = 1 junto con el átomo de nitrógeno, al cual están ligados, forman un heterociclo de cinco miembros o de seis miembros saturado, parcialmente insaturado o insaturado,

la variable m representa un número de 1 a 12, en particular de 2 a 6, sobre todo los números 2 o 3, y

- 5 las variables x, y y z representan respetivamente los números 0, 1, 2 o 3, debiendo dar como resultado la suma de x + y + z el valor 3.

10 Como grupos alquilo C₁ a C₂₀, los cuales pueden aparecer en los compuestos de las fórmulas generales (Ia) e (Ib) como sustituyentes, se tienen en consideración por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, sec.-pentilo, terc.-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilheptilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, isotridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y eicosil. De manera preferente aparecen en este caso grupos alquilo C₁ a C₈, en particular grupos alquilo C₁ a C₄.

Como heterociclos de cinco miembros o de seis miembros saturados, parcialmente insaturados o insaturados, los cuales pueden formar las variables R³ y R⁴ o R⁵ y R⁶ junto con el átomo de nitrógeno, al que están ligados, se tienen en consideración imidazoles, benzoimidazoles, pirazoles, imidazolinas, piperazinas, piperidinas o piridinas.

15 Son ejemplos de compuestos de la fórmula general (Ia) 2-(N,N-dimetilamino)-etilamina, 2-(N,N-dietilamino)-etilamina, 2-(N,N-di-n-propilamino)-etilamina, 2-(N,N-di-isopropilamino)-etilamina, 2-(N,N-di-n-butilamino)-etilamina, 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina, 3-(N,N-dietilamino)-propilamina, 3-(N,N-di-n-propilamino)-propilamina, 3-(N,N-di-isopropilamino)-propilamina, 3-(N,N-di-n-butilamino)-propilamina, N-(2-aminoetil)-imidazol, N-(2-aminoetil)-benzoimidazol, N-(3-aminopropil)-imidazol, N-(3-aminopropil)-benzoimidazol, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-n-propilpiperazina, N-isopropilpiperazina y N-n-butilpiperazina.

20

Son ejemplos de compuestos de la fórmula general (Ib) trietanolamina, tri-n-propanolamina, tri-isopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-metil-di-n-propanolamina, N-metil-di-isopropanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, N,N-dimetil-propanolamina, N,N-dimetil-isopropanolamina, N-(2-hidroxi-etil)-imidazol, N-(2-hidroxi-etil)-benzoimidazol, N-(3-hidroxi-propil)-imidazol, N-(3-hidroxi-propil)-benzoimidazol, N-(2-hidroxi-etil)-piperidina y N-(3-hidroxi-propil)-piperidina.

25 La amidación, imidación o esterificación según el paso de reacción (B) se lleva a cabo habitualmente en un agente disolvente adecuado o mezcla de disolventes, por ejemplo, en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como el pentano, el hexano, el heptano, el octano, el isooctano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el etilciclohexano, el dimetilciclohexano o el dietilciclohexano, hidrocarburos aromáticos como tolueno, xilenos, etilbenceno o cumeno, mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos de punto alto de ebullición, como pueden obtenerse comercialmente en particular bajo la denominación "Solvesso", por ejemplo, Solvesso 150 o Solvesso 200, hidrocarburos halogenados alifáticos como diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, 1,1- o 1,2-dicloroetano, 1,1,1- o 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,2-dicloropropano, cloruro de butilo, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetracloro-2,2-difluoroetano o 1,1,2,2-tetra-cloro-1,2-difluoroetano y éteres como dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, éter metil terc.-butílico, dioxano, tetrahidrofurano, éter dimetilíco de dietilenglicol, así como mezclas de los disolventes mencionados.

30

35

En la amidación y en la esterificación se trabaja normalmente con temperaturas de 20 a 150 °C, en particular de 25 a 120 °C; la reacción se ha completado cuando todos los compuestos volátiles que se liberan en la reacción, como el agua, el haluro de hidrógeno o los alcoholes, se han eliminado. En la preparación de una imida se trabaja en el paso de reacción (B) de manera preferente en dos etapas, en cuanto que en primer lugar se lleva a cabo una amidación, tal como se ha descrito arriba, a temperaturas de 20 a 150 °C, en particular de 25 a 120 °C, y tras ello se calienta a temperaturas más altas, de manera conveniente a de 120 a 250 °C, en particular a de 150 a 200 °C; en este caso se recomienda el uso de un correspondiente agente disolvente de alto punto de ebullición o de una mezcla de disolventes como Solvesso 150 o Solvesso 200 y/o la aplicación de un vacío.

40

Como agente de cuaternización (QM) para el paso de reacción (C) se tienen en consideración epóxidos. En este caso se describen también agentes de cuaternización elegidos de entre sulfatos de dialquilo, sulfitos de dialquilo, haluros de alquilo, haluros de arilalquilo, ésteres de ácido carboxílico de alquilo y carbonatos de dialquilo.

45

Como epóxidos se adecuan por ejemplo óxidos de alquileo C₂ a C₁₂, como óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-butilenóxido, 2,3-butilenóxido, 2-metil-1,2-propenóxido (óxido de isobuteno), 1,2-pentaóxido, 2,3-pentaóxido, 2-metil-1,2-butenóxido, 3-metil-1,2-butenóxido, 1,2-hexenóxido, 2,3-hexenóxido, 3,4-hexenóxido, 2-metil-1,2-pentaóxido, 2-etil-1,2-butenóxido, 3-metil-1,2-pentaóxido, 1,2-decenóxido, 1,2-dodecenóxido o 4-metil-1,2-pentaóxido, así como etilenóxidos de sustitución aromática, como óxido de estireno u óxido de 4-metilestireno.

50

Los epóxidos como agentes de cuaternización se usan de manera preferente en combinación con ácidos protónicos, en particular con ácidos monocarboxílicos C₁ a C₁₂, como el ácido fórmico, el ácido acético o el ácido propiónico o ácidos dicarboxílicos C₂ a C₁₂, como ácido oxálico o ácido adipínico; se adecuan no obstante también los ácidos sulfónicos, como el ácido benenosulfónico o el ácido toluenosulfónico o ácidos minerales acuosos, como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico.

55

Como sulfatos de dialquilo se adecuan de manera preferente di-(C₁-C₂₀-alquil)sulfatos, en particular di-(C₁-C₄-alquil)sulfatos, como sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo. Tras la cuaternización pueden eliminarse o reemplazarse los sulfatos de monoalquilo y los sulfatos resultantes como iones contrarios, mediante tratamiento con intercambiadores de iones.

- 5 Como sulfitos de dialquilo se adecuan de manera preferente di-(C₁-C₂₀-alquil)sulfitos, en particular di-(C₁-C₄-alquil)sulfitos, como sulfito de dimetilo o sulfito de dietilo. Tras la cuaternización pueden eliminarse o reemplazarse los sulfitos de monoalquilo y los sulfitos resultantes como iones contrarios, mediante tratamiento con intercambiadores de iones.

- 10 Como haluros de alquilo se adecuan de manera preferente fluoruros de alquilo, de cloruro, de bromuro o de yoduro C₁-C₂₀, en particular fluoruros de alquilo, de cloruro, de bromuro o de yoduro C₁-C₄, como cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo o yoduro de etilo. Tras la cuaternización pueden eliminarse o reemplazarse los sulfatos de monoalquilo y los aniones de haluro resultantes como iones contrarios, mediante tratamiento con intercambiadores de iones.

- 15 Como haluros de bencilo se adecuan por ejemplo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo o yoduro de bencilo; el núcleo de benceno del radical de bencilo puede portar en principio también uno o varios sustituyentes como grupos alquilo C₂-C₄. Tras la cuaternización pueden eliminarse o reemplazarse los aniones de haluro resultantes como iones contrarios, mediante tratamiento con intercambiadores de iones.

- 20 Como ésteres de ácido carboxílico de alquilo se adecuan de manera preferente mono o di-(C₁-C₂₀-alquil)-éster de ácido mono o dicarboxílico, en particular mono o di-(C₁-C₄-alquil)-éster de ácido mono o dicarboxílico, presentando el ácido mono o dicarboxílico base de 1 a 12 o de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, formiato de metilo u oxalato de dimetilo. De manera parecida al caso de los epóxidos se aconseja a menudo en el caso del uso de ésteres de ácido carboxílico de alquilo como agente de cuaternización, usar éstos preferentemente en combinación con ácidos protónicos, en particular con ácidos monocarboxílicos C₁ a C₁₂, como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico o ácidos dicarboxílicos C₂ a C₁₂, como ácido oxálico o ácido adipínico o también ácidos sulfónicos, como el ácido bencenosulfónico o el ácido toluenosulfónico o ácidos minerales acuosos, como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico.
- 25

Como carbonatos de alquilo se adecuan de manera preferente di-(C₁-C₂₀-alquil)carbonatos, en particular di-(C₁-C₄-alquil)carbonatos, como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo.

- 30 La cuaternización del paso de reacción (C), ya sea de las oligoaminas (OA) o de las alcoholaminas (AA) aisladas o de las unidades de (OA) o (AA) en el copolímero (CP) ya amidado, imidado o esterificado, se lleva a cabo conforme a técnicas de trabajo conocidas y habituales para ello. Se trabaja en este caso típicamente a temperaturas en el intervalo de 15 a 180 °C, en particular de 20 a 150 °C, y con presión normal o presión elevada, con presión elevada en particular en caso del uso de agentes de cuaternización QM volátiles, como epóxidos o haluros de alquilo de cadena corta, llevándose a cabo de manera conveniente la reacción de cuaternización en un recipiente de presión o en un autoclave. La reacción de cuaternización puede llevarse a cabo en un agente disolvente orgánico inerte, como el tolueno o el xileno, o en una mezcla técnica de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición, como pueden obtenerse comercialmente en particular bajo la denominación "Solvesso", por ejemplo en Solvesso 150 o Solvesso 200. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable se usa normalmente de un 0,1 a un 1,5 de equivalente, en particular de un 0,5 a un 1,5 de equivalente, de agente de cuaternización, pudiendo ser el agente de cuaternización un compuesto químico individual o una mezcla de diferentes compuestos químicos adecuados para la cuaternización. En el caso del uso de ácidos protónicos, éstos se usan habitualmente de manera equimolar o en un excedente de hasta 2,5 veces con respecto al agente de cuaternización; en este caso puede usarse un único ácido protónico o una mezcla de diferentes ácidos protónicos.
- 35
- 40

- 45 El copolímero cuaternizado según la invención se adecua de manera excelente como aditivo de carburante y puede usarse en principio en cualesquiera carburantes. Da lugar a toda una serie de efectos ventajosos durante el funcionamiento de motores de combustión interna con carburantes. De manera preferente se usa el copolímero cuaternizado según la invención en gasolinas, en particular sin embargo en carburantes de destilado medio.

- 50 Son por lo tanto objeto de la presente invención también carburantes, en particular carburantes de destilado medio, con un contenido eficaz como aditivo para lograr efectos ventajosos en el funcionamiento de motores de combustión interna, por ejemplo, de motores diesel, en particular de motores diesel de inyección directa, sobre todo de motores diesel con sistemas de inyección de conducto común, del copolímero cuaternizado según la invención. Este contenido (velocidad de dosificación) eficaz se encuentra normalmente en 10 a 500 ppm en peso, de manera preferente en 20 a 1500 ppm en peso, en particular en 25 a 1000 ppm en peso, sobre todo en 30 a 750 ppm en peso, referido respectivamente a la cantidad total de carburante.

- 55 El carburante con el aditivo de copolímero cuaternizado según la invención es en la mayoría de los casos una gasolina o en particular un carburante de destilado medio, sobre todo un carburante diesel. El carburante puede contener otros aditivos habituales para la mejora de la eficacia y para suprimir el desgaste. Se mencionan en este caso principalmente aditivos detergentes, aceites de transferencia, agentes para la mejora de la lubricación

(*Lubricity-Additive*), agentes para la mejora del índice cetano, agentes de mejora de la conductividad, aditivos de protección contra la corrosión, agentes antiespumantes y agentes reductores de la turbidez, de uso habitual.

En el caso de los aditivos detergentes habituales se trata de manera preferente de sustancias anfífilas, las cuales tienen al menos un radical de hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio (M_n) de 85 a 20.000 y al menos una agrupación polar, la cual está seleccionada de entre:

- 5 (Da) grupos mono o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;
- (Db) grupos nitro, eventualmente en combinación con grupos hidroxilo;
- 10 (Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;
- (Dd) grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;
- (De) grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo;
- (Df) agrupaciones de polioxilalquileo C_2 a C_4 , las cuales están terminadas por grupos hidroxilo, grupos mono o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas, o por grupos carbamato;
- 15 (Dg) grupos de éster de ácido carboxílico;
- (Dh) agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilos y/o amino y/o amido y/o imido; y/o
- (Di) agrupaciones producidas mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono o poliaminas.

- 20 El radical de hidrocarburo hidrófobo en los aditivos detergentes anteriores, el cual se ocupa de una suficiente solubilidad en el carburante, tiene un peso molecular promedio (M_n) de 85 a 20.000, en particular de 113 a 10.000, de manera particularmente preferente de 300 a 5000, de manera más preferente aún de 300 a 3000, de manera más preferente aún de 500 a 2500 y en particular de 700 a 2500, sobre todo de 800 a 1500. Se tiene en consideración como radical de hidrocarburo hidrófobo típico, en particular en relación con los radicales polares, en particular de polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, uno con un peso molecular promedio M_n de preferentemente en cada caso de 300 a 5000, de manera particularmente preferente de 300 a 3000, de manera más preferente de 500 a 2500, de manera más preferente aún de 700 a 2500 y en particular de 800 a 1500.
- 25

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

- 30 Los aditivos que contienen grupos mono o poliamino (Da) son preferentemente monoaminas de polialqueno o poliaminas de polialqueno basadas en polipropeno o en polibuteno altamente reactivo (es decir, mayoritariamente con enlaces dobles de posición final) o convencional (es decir, mayoritariamente con enlaces dobles de posición intermedia) o poliisobuteno con $M_n = 300$ a 5000, de manera particularmente preferente de 500 a 2500 y en particular de 700 a 2500. Este tipo de aditivos basados en poliisobuteno altamente reactivo, los cuales pueden producirse a partir del poliisobuteno, el cual puede comprender hasta un 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductiva con amoniaco, monoaminas o poliaminas, como dimetilaminopropilamina, diamina de etileno, triamina de dietileno, tetramina de trietileno o pentamina de tetraetileno, se conocen en particular del documento EP-A244 616. Si se parte en la producción de los aditivos de polibuteno o de poliisobuteno mayoritariamente con enlaces dobles de posición intermedia (habitualmente en la posición β y γ), se ofrece el modo de producción mediante cloración y posterior aminación o mediante oxidación del enlace doble con aire y ozono para formar el compuesto carbonilo o carboxílico y posterior aminación en condiciones reductivas (hidrantes). Para la aminación pueden usarse en este caso aminas, como por ejemplo, amoniaco, monoaminas o las poliaminas que se han mencionado arriba. Se describen correspondientes aditivos basados en polipropileno en particular en el documento WO-A 94/24231.
- 35
- 40

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

- 50 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) preferentes son los compuestos que pueden obtenerse a partir de epóxidos de poliisobuteno mediante reacción con aminas y posterior deshidrogenación y reducción de los aminoalcoholes, como se describen por ejemplo en el documento DE-A 196 20 262.

Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), eventualmente en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos de grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos nítricos o mezclas de óxidos nítricos y oxígeno, como se describen en particular en los documentos WO-

A96/03367 y WO-A 96/03479. Estos productos de reacción representan normalmente mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo, dinitropoliisobuteno α , β) e hidroxinitropoliisobutenos (por ejemplo, α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

5 Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino (Dc) son en particular productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, que pueden obtenerse a partir de preferentemente poliisobuteno que presente mayormente enlaces dobles de posición final con $M_n = 300$ a 5000 con amoniaco, mono o poliaminas, como se describen en particular en el documento EP-A 476 485.

10 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} con anhídrido de ácido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se han hecho reaccionar parcialmente o por completo con alcoholes o aminas dando lugar a las sales de metal alcalino o alcalinotérreo y un radical de los grupos carboxilo. Estos aditivos se conocen en particular del documento EP-A 307 815. Este tipo de aditivos sirven principalmente para evitar un desgaste del asiento de válvula y pueden, tal como se describe en el documento WO-A 87/01126, usarse de manera ventajosa en combinación con detergentes de carburante habituales como poli(iso)-butenoaminas o polieteraminas.

15 Los aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o alcalinotérreo de un alquiléster de ácido sulfosuccínico, como se describe en particular en el documento EP-A 639 632. Este tipo de aditivos sirven principalmente para evitar desgaste en el asiento de válvula y pueden usarse ventajosamente en combinación con detergentes de carburante habituales como poli(iso)-butenoaminas o polieteraminas.

20 Los aditivos que contienen agrupaciones de polioxialquileo C_2 a C_4 (Df) son preferentemente poliéteres o polieteraminas, que pueden obtenerse mediante reacción de alcanoles C_2 a C_{60} , alcanodíoles C_6 a C_{30} , mono o dialquilamidas C_2 a C_{30} , alquilociclohexanoles C_1 a C_{30} o alquifenoles C_1 a C_{30} 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 la polieteramina, mediante posterior aminación reductiva con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Este tipo de productos se describen en particular en los documentos EP-A310 875, EP-A 356 725, EP-A 985 y US-A 4 877 416. En el caso de poliéteres, estos productos realizan también funciones de aceites de transferencia. Son ejemplos típicos de ello los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como los butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

30 Los aditivos que contienen grupos de éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono, di o tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm^2/s a 100 °C, como se describen en particular en el documento DE-A 3838918. Como ácidos mono, di o tricarboxílicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o polioles se adecuan sobre todo sustituyentes de cadena larga con por ejemplo, de 6 a 24 átomos de C. Son sustituyentes típicos de los ésteres los adipatos, los ftalatos, los isoftalatos, los tereftalatos y los trimelitatos del isooctanol, isononanol, isodecanol e isotridecanol. Este tipo de productos realizan también funciones de aceites de transferencia.

35 Los aditivos que contienen agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilos y/o amino y/o amido y/o en particular imido (Dh) son preferentemente correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico substituido con alquilo o con alqueno y en particular los correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico de poliisobutenil, los cuales pueden obtenerse mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n =$ preferentemente 300 a 5000, de manera particularmente preferente 300 a 3000, de manera más preferente 500 a 2500, de manera más preferente aún 700 a 2500 y en particular 800 a 1500, con anhídrido de ácido maleico por vía térmica en una reacción eno o a través del poliisobuteno clorado. En el caso de las agrupaciones con grupos hidroxilos y/o amino y/o amido y/o imido se trata por ejemplo de grupos de ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di o poliaminas, que además de la función de amida presentan también grupos amino libres, derivados de ácido succínico con una función de ácido y una de amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di o poliaminas, que además de la función de imida presentan también grupos amino libres, o diimidas, que se forman mediante reacción de di o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. En caso de presentarse agrupaciones imido D(h) se usa el aditivo detergente adicional en el sentido de la presente invención sin embargo solo hasta como máximo un 100 % de la cantidad en peso de compuestos con estructura de betaína. Este tipo de aditivos de carburante son conocidos en general y se describen por ejemplo en los documentos (1) y (2). De manera preferente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos substituidos con alquilo o alqueno o derivados de éstos con aminas y de manera particularmente preferente de los productos de reacción de ácidos succínicos substituidos con poliisobutenilo o derivados de éstos con aminas. Son particularmente interesantes en este caso los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminas), como en particular diamina de etileno, triamina de dietileno, tetramina de trietileno, pentamina de tetraetileno, hexamina de pentaetileno y heptamina de hexaetileno, que presentan una estructura de imida.

60 Los aditivos que contienen agrupaciones producidas mediante reacción de Mannich de fenoles substituidos con aldehídos y mono o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles substituidos de poliisobuteno con formaldehído y mono o poliaminas como diamina de etileno, triamina de dietileno, tetramina de trietileno,

pentamina de tetraetileno o dimetilaminopropilamina. Los fenoles substituidos de poliisobutenilo pueden tener su origen en poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000. Este tipo de "poliisobuteno-bases de Mannich" se describen en particular en el documento EP-A 831 141.

- 5 Al carburante pueden añadirse uno o varios de los aditivos detergentes mencionados en una cantidad tal, que el índice de dosificación de estos aditivos detergentes sea preferentemente de 25 a 2500 ppm en peso, en particular de 75 a 1500 ppm en peso, sobre todo de 150 a 1000 ppm en peso.

10 Los aceites de transferencia que se usan pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Los aceites de transferencia minerales adecuados son fracciones resultantes en el procesamiento de petróleo, como aceites Brightstock o básicos con viscosidades como por ejemplo de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxicanolos. Es aprovechable igualmente una fracción conocida como "aceite hydrocrak" y que resulta del refinado de aceite mineral (paso de destilación en vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, que puede obtenerse a partir de aceite mineral natural hidrolizado catalíticamente bajo alta presión e isomerizado, así como desparafinado). Son adecuadas de igual manera mezclas de los aceites de transferencia minerales que se han mencionado arriba.

- 15 Son ejemplos de aceites de transferencia sintéticos adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas u olefinas poliinternas), (poli)éster, (poli)alcoxilatos, poliéter, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico de alcanos de cadena larga.

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

- 20 Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferentemente compuestos que contienen agrupaciones de polioxilalquileo C_2 a C_4 , que pueden obtenerse mediante reacción de alcanos C_2 a C_{60} , alcanodiolos C_3 a C_{30} , mono o dialquilamidas C_2 a C_{30} , alquilociclohexanos C_1 a C_{30} o alquilfenoles C_1 a C_{30} 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 la polieteramina, mediante posterior aminación reductiva con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Este tipo de productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4,877,416. Pueden usarse por ejemplo como polieteraminas polialquilenoxidaminas C_2 a C_6 o derivados funcionales de éstas. Son ejemplos típicos para ello los butoxilatos de tridecanol o de isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol, así como los butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

- 30 Son ejemplos de ésteres de ácido carboxílico de alcanos de cadena larga en particular ésteres de ácidos mono, di o tricarbónicos con alcanos o polioles de cadena larga, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono, di o tricarbónicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éter se adecuan sobre todo sustituyentes con por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Son sustituyentes típicos de los ésteres los adipatos, los ftalatos, los isoftalatos, los tereftalatos y los trimelitatos del isooctanol, isononanol, isodecanol y del isotridecanol, por ejemplo, di(n- o isotridecil)ftalato.

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

- 40 Son ejemplos de aceites de transferencia sintéticos particularmente adecuados poliéteres iniciados con alcohol con por ejemplo 5 a 35, preferentemente por ejemplo 5 a 30, de manera particularmente preferente 10 a 30 y en particular 15 a 30 unidades de óxido de alquilo C_3 a C_6 , por ejemplo, unidades de óxido de propileno, de óxido de n-butileno y de óxido de isobutileno o mezclas de éstas, por molécula de alcohol. Son ejemplos no limitadores de alcoholes iniciadores adecuados los alcanos de cadena larga o fenoles substituidos con alquilo de cadena larga, representando el radical alquilo de cadena larga en particular un radical alquilo C_6 a C_{18} de cadena recta o ramificado. Se mencionan como ejemplos preferentes tridecanol y nonilfenol. Son poliéteres iniciados con alcohol particularmente preferentes los productos de reacción (productos de poliesterificación) de alcoholes alifáticos C_6 a C_{18} monovalentes con óxidos de alquilo C_3 a C_6 . Son ejemplos de alcoholes alifáticos C_6 a C_{18} monovalentes, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonilalcohol, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros de constitución y de posición. Los alcoholes pueden usarse tanto en forma de los isómeros puros, como también en forma de mezclas técnicas. Un alcohol particularmente preferente es el tridecanol. Son ejemplos de óxidos de alquilo C_3 a C_6 el óxido de propileno, como 1,2-propilenóxido, óxido de butileno, como 1,2-butilenóxido, 2,3-butilenóxido, isobutilenóxido o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. Son particularmente preferentes entre ellos los alquilenóxidos C_3 a C_4 , es decir, óxido de propileno como 1,2-propilenóxido y óxido de butileno como 1,2-butilenóxido, 2,3-butilenóxido e isobutilenóxido.

- 55 Otros aceites de transferencia sintéticos adecuados son los alquilfenoles alcoxicolados, como se describen en el documento DE-A 10 102 913.

Son aceites de transferencia preferentes los aceites de transferencia sintéticos, siendo particularmente preferentes los poliéteres iniciados con alcohol que se han descrito anteriormente.

El aceite de transferencia o la mezcla de diferentes aceites de transferencia se añaden al carburante en una cantidad de preferentemente 1 a 1000 ppm en peso, de manera particularmente preferente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

5 El carburante puede contener además de ello otros aditivos y coaditivos habituales en las cantidades habituales para ello. En el caso de carburantes de destilado medio, en particular carburantes diesel, éstos son sobre todo agentes de mejora de la fluencia en frío, agentes de mejora de la lubricidad (*Lubricity Improver*), inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, agentes inhibidores de la turbidez, agentes antiespumantes, agentes para la mejora del índice cetano, agentes para la mejora de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, agentes antiestáticos, metalocenos, desactivadores metálicos, colorantes y/o disolventes. En el caso de gasolinas éstos son sobre todo
10 agentes de mejora de la lubricidad (*Friction Modifier*), inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, agentes inhibidores de la turbidez, agentes antiespumantes, agentes para la mejora de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, agentes antiestáticos, metalocenos, desactivadores metálicos, colorantes y/o disolventes.

Son agentes de mejora de la fluencia en frío adecuados en principio todos los compuestos orgánicos, los cuales son capaces de mejorar el comportamiento de fluencia o carburantes de destilado medio o de carburantes diesel en frío.
15 Han de presentar de manera conveniente una solubilidad en aceite adecuada. Se tienen en consideración para ello en particular los agentes de mejora de la fluencia en frío ("*middle distillate flow improvers*", "MDFI") que se usan habitualmente en destilados medios de origen fósil, es decir, en carburantes diesel minerales habituales. Pueden usarse no obstante también compuestos orgánicos, los cuales en el uso de los carburantes diesel habituales presentan en parte o mayoritariamente las propiedades de un agente antisedimentación de cera (*Wax Anti-Settling* ("WASA")). Pueden actuar también en parte o mayoritariamente como nucleador. Pueden usarse no obstante también mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como nucleadores.
20

El agente de mejora de la fluencia en frío se elige típicamente de:

25 (K1) copolímeros de una olefina C₂ a C₄₀ con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;
(K2) polímeros peine;
(K3) polioxialquilenos;
(K4) compuestos de nitrógeno polares;
(K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados; y
(K6) ésteres de ácido poli(met)acrílico.

30 Pueden usarse tanto mezclas de diferentes sustituyentes de una las correspondientes clases (K1) a (K6), como también mezclas de substituyentes de diferentes clases (K1) a (K6).

Son monómeros de olefina C₂ a C₄₀ adecuados para los copolímeros de la clase (K1) por ejemplo aquellos con 2 a 20, en particular con 2 a 10 átomos de carbono, así como con 1 a 3, preferentemente con 1 o 2, en particular con un enlace doble carbono-carbono. En el caso que se ha mencionado en último lugar el enlace doble carbono-carbono
35 puede estar dispuesto tanto de manera terminal (α -olefina) como también interna. Son preferentes no obstante α -olefinas, particularmente preferentes α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y sobre todo, etileno.

En los copolímeros de la clase (K1) el al menos otro monómero etilénicamente insaturado está elegido de manera preferente de entre ésteres de alqueno de ácido carboxílico, ésteres de ácidos (met)acrílicos y otras olefinas.

40 Si se polimerizan también otras olefinas, éstas tienen de manera preferente mayor peso molecular que los monómeros de base de olefina C₂ a C₄₀ que se han mencionado anteriormente. Si se usa por ejemplo como monómero base de olefina etileno o propeno, se adecuan como olefinas adicionales en particular α -olefinas C₁₀ a C₄₀. En la mayoría de los casos solo se polimerizan otras olefinas cuando se usan también monómeros con funciones de éster de ácido carboxílico.

45 Son ésteres de ácido (met)acrílico adecuado, por ejemplo los ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C₁ a C₂₀, en particular alcoholes C₁ a C₁₀, sobre todo con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, butanol secundario, isobutanol, butanol terciario, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, así como isómeros de estructura de éstos.

Son ésteres de alqueno de ácido carboxílico adecuados, por ejemplo ésteres de alqueno C₂ a C₁₄, por ejemplo, los ésteres de vinilo y de propenilo, de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical de hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Son preferentes entre ellos los ésteres de vinilo. Entre los ácidos carboxílicos con radical de hidrocarburo ramificado son preferentes aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α con respecto al grupo carboxílico, siendo el átomo de carbono α de manera particularmente preferente terciario, es decir, el ácido carboxílico es un llamado ácido neocarboxílico. De manera preferente el radical de hidrocarburo del ácido
55 carboxílico es no obstante lineal.

Son ejemplos de ésteres de alqueno de ácido carboxílico adecuados, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, vinil-2-etilhexanoato, éster vinílico de ácido neopentanioco, éster vinílico de ácido hexanoico,

éster vinílico de ácido neononanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico y los correspondientes ésteres de propenilo, siendo preferentes los ésteres de vinilo. Un éster de alqueno de ácido carboxílico particularmente preferente es el acetato de vinilo; son copolímeros del grupo (K1) típicos resultantes de éste, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo ("EVA") que se usan más a menudo. En el documento WO 99/29748 se describen los copolímeros de etileno y acetato de vinilo de uso particularmente preferente y su producción.

Como copolímeros de la clase (K1) se adecuan también aquellos los cuales contienen polimerizados dos o más ésteres de alqueno de ácido carboxílico diferentes entre sí, diferenciándose éstos en la función de alqueno y/o en el grupo de ácido carboxílico. Son adecuados también copolímeros, los cuales, además de los éster/ésteres de alqueno de ácido carboxílico contienen al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico polimerizado.

También se adecuan como copolímeros de la clase (K1) terpolímeros de una α -olefina C_2 a C_{40} , un éster de alquilo C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado con 3 a 15 átomos de carbono y un éster de alqueno C_2 a C_{14} de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono. Este tipo de terpolímeros se describen en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero de este tipo típico está estructurado a partir de etileno, ácido acrílico de éster 2-etilhexílico y acetato de vinilo.

El al menos uno o los demás monómeros etilénicamente insaturados están polimerizados en el copolímero de la clase (K1) en una cantidad de preferentemente 1 a 50 % en peso, en particular de 10 a 45 % en peso y sobre todo de 20 a 40 % en peso, referido al copolímero total. La proporción principal en lo que a peso se refiere de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (K1) tiene su origen por lo tanto normalmente en las olefinas C_2 a C_{40} básicas.

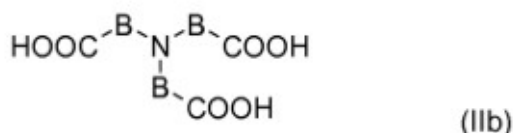
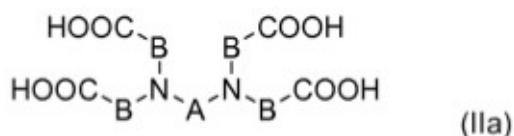
Los copolímeros de la clase (K1) presentan de manera preferente un peso molecular promedio M_n de 1000 a 20.000, de manera particularmente preferente de 1000 a 10.000 y en particular de 1000 a 8000.

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

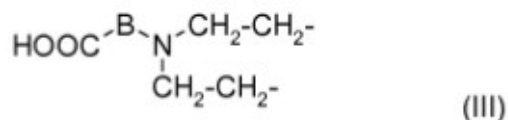
Son polioxialquilenos adecuados como componente de la clase (K3) por ejemplo los ésteres de polioxialquileo, los éteres de polioxialquileo, las mezclas de ésteres y éteres de polioxialquileo y mezclas de éstos. Estos compuestos de polioxialquileo contienen de manera preferente al menos uno, de manera preferente al menos dos grupos alquilo lineales con correspondientemente 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileo con un peso molecular promedio de hasta 5000. Este tipo de compuestos de polioxialquileo se describen por ejemplo en el documento EP-A 061 895, así como en el documento US 4 491 455. Los compuestos de polioxialquileo preferentes se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular promedio de 100 a 5000. Se adecuan también polioxialquileo mono- y diésteres de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, como el ácido esteárico o el ácido behénico.

Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componente de la clase (K4) pueden ser tanto de naturaleza iónica, como también no iónica y tienen de manera preferente al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general $>NR^7$, representando R^7 un radical de hidrocarburo C_8 a C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno pueden presentarse también cuaternizados, esto quiere decir, en forma catiónica. Son ejemplos de estos compuestos de nitrógeno las sales de amonio y/o las amidas, las cuales pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina substituida por al menos un radical de hidrocarburo con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxilos o con un derivado de adecuado de éste. Las aminas contienen de manera preferente al menos un radical alquilo C_8 a C_{40} lineal. Son aminas primarias adecuadas para la preparación de los denominados compuestos de nitrógeno, por ejemplo la octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales más altos, son aminas secundarias adecuadas para ello por ejemplo, la dioctadecilamina y la metilbehenilamina. Se adecuan para ello también las mezclas de aminas, en particular las mezclas de aminas accesibles a escala comercial, como las aminas grasas o las talaminas hidrogenadas, como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Son ácidos adecuados para la reacción por ejemplo ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos substituidos con radicales de hidrocarburo de cadena larga.

- 5 El componente de la clase (K4) es en particular un producto de reacción soluble en aceite a partir de ácidos policarboxílicos C₂ a C₂₀ que presentan al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. Los ácidos policarboxílicos C₂ a C₂₀ que presentan un grupo amino que presentan al menos un grupo amino terciario en los que se basa el producto de reacción, contienen preferentemente al menos 3 grupos carboxilos, en particular 1 a 12, sobre todo 3 a 5 grupos carboxilos. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos presentan preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están enlazadas de manera conveniente con los ácidos policarboxílicos, habitualmente a través de uno o varios átomos de carbono y/o de nitrógeno. De manera preferente están ligadas a átomos de nitrógeno terciarios, que en caso de varios átomos de nitrógeno están enlazados a través de cadenas de hidrocarburos.
- 10 El componente de la clase (K4) es de manera preferente un producto de reacción soluble en aceite que se basa en al menos un ácido policarboxílico C₂ a C₂₀ que presenta al menos un grupo amino terciario de la fórmula general IIa o IIb



- 15 en las cuales la variable A representa un grupo alquileo C₂ a C₆ de cadena lineal o ramificada o la agrupación de la fórmula III



- y la variable B indica un grupo alquileo C₁ a C₁₉. Los compuestos de la fórmula general IIa e IIb presentan en particular las propiedades de un WASA.
- 20 El producto de reacción soluble en agua preferente del componente (K4), en particular el de la fórmula general IIa o IIb, es además de ello una amida, una sal de amida de amonio o una sal de amonio, en la que se no se han transformado ninguno, se han transformado uno o varios grupos carboxílicos en grupos de amida.
- 25 Los grupos de alquileo C₂ a C₆ de cadena lineal o ramificados de la variable A son por ejemplo, 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-deimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y en particular 1,2-etileno. La variable A comprende de manera preferente de 2 a 4, en particular de 2 a 3 átomos de carbono.
- Los grupos de alquileo C₁ a C₁₉ de la variable B son por ejemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, hexadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno y en particular metileno. La variable B comprende preferentemente de 1 a 10, en particular de 1 a 4 átomos de carbono.
- 30 Las aminas primarias y secundarias como agentes de reacción con los ácidos policarboxílicos para formar el componente (K4) son habitualmente monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden estar seleccionadas de una pluralidad de aminas, las cuales, eventualmente enlazadas entre sí, portan radicales de hidrocarburo.
- 35 En la mayoría de los casos estas aminas en las cuales se basan los productos de reacción solubles en agua del componente (K4) son aminas secundarias y presentan la fórmula general HN(R⁸)₂, en la cual las dos variables R⁸ significan independientemente entre sí respectivamente radicales alquilo C₁₀ a C₃₀ de cadena lineal o ramificada, en particular radicales alquilo C₁₄ a C₂₄. Estos radicales alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena lineal o están ramificados solo en un determinado grado. Normalmente las aminas secundarias que se han mencionado se derivan en lo que se refiere a sus radicales alquilo de cadena más larga de ácidos grasos de aparición natural o de sus derivados. De manera preferente los dos radicales R⁸ son iguales.
- 40

Las aminas secundarias mencionadas pueden estar ligadas mediante estructuras de amida o en forma de las sales de amonio a los ácidos policarboxílicos, también puede presentarse solo una parte como estructuras de amida y otra parte como sales de amonio. De manera preferente existen solo pocos o ningún grupo ácido libre. Los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) se presentan por completo en forma de las estructuras de amida.

5 Son ejemplos típicos de componentes (K4) de este tipo productos de reacción del ácido nitriloacético, del ácido etilendiaminotetraacético o del ácido propilen-1,2-diaminotetraacético con correspondientemente 0,5 a 1,5 moles por grupo carboxilo, en particular 0,8 a 1,2 moles por grupo carboxilo, dioleilamina, amina de dipalmitina, amina grasa dicoco, amina de diesterarilo, amina de dibihenilo o en particular amina grasa disebo. Un componente (K4) particularmente preferente es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de amina grasa disebo hidrogenada.

10 Como otros ejemplos típicos del componente (K4) se mencionan las sales de N,N-dialquilamonio de 2-N',N'-dialquilamidobenzoatos, por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y dos moles de amina grasa disebo, pudiendo esta última estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una espirobis lactona de alquenilo con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo, amina grasa disebo y/o amina grasa de sebo, pudiendo estar estas últimas hidrogenadas o no hidrogenadas.

15 Otros tipos de estructura típicos del componente de la clase (K4) son compuestos cíclicos con grupos amino terciarios o condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga con polímeros con contenido de ácido carboxílico, como se describen en el documento WO 93/18115.

20 Son ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados adecuados como agentes de mejora de la fluencia en frío del componente de la clase (K5), por ejemplo, las amidas de ácido carboxílico solubles en aceite y los ésteres de ácido carboxílico de ácido ortosulfobenzóico, en los cuales la función de ácido sulfónico se presenta como sulfonato con cationes de amonio substituidos con alquilo, como se describen en el documento EP-A 261 957.

25 Son ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como agente de mejora de la fluencia en frío del componente de la clase (K6), tanto homo- como también copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico diferentes entre sí, que se diferencian en lo que se refiere al alcohol condensado. El copolímero comprende eventualmente otro monómero olefinicamente insaturado diferente de éste polimerizado. El peso molecular promedio en peso del polímero es de manera preferente de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferente es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes C₁₄ y C₁₅ saturados, estando los grupos ácidos neutralizados con talamina hidrogenada. En el documento WO 00/44857 se describen por ejemplo ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados.

30 El agente de mejora de la fluencia en frío o la mezcla de diferentes agentes de mejora de la fluencia en frío se añade al carburante de destilado medio o al carburante diesel en una cantidad total de preferentemente 10 a 5000 ppm en peso, de manera particularmente preferente de 20 a 2000 ppm en peso, de manera más preferente aún de 50 a 1000 ppm en peso y en particular de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo, de 200 a 500 ppm en peso.

35 Los agentes de mejora de la lubricidad (*Lubricity Improver* o *Friction Modifier*) adecuados se basan habitualmente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos el ácido graso de aceite de resina, como se describe por ejemplo en el documento WO 98/004656, y el monooleato de glicerina. También se adecuan como este tipo de agentes de mejora de la lubricidad los productos de reacción descritos en el documento US 6 743 266 B2 a partir de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo, triglicéridos y alcanolaminas.

40 Son inhibidores de la corrosión adecuados por ejemplo el éster de ácido succínico, sobre todo con polioles, derivados de ácido graso, por ejemplo, éster de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, etanolaminas substituidas y productos, los cuales se comercializan bajo el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Ethyl Corporation).

45 Son desemulsionantes adecuados por ejemplo, las sales alcalinas o alcalinotérricas de sulfonatos fenólicos y de naftalina substituidos con alquilo y las sales alcalinas o alcalinotérricas de ácidos grasos, además compuestos neutrales, como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, etoxilato de butilfenol terciario o etoxilato de pentilfenol terciario, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo también en forma de copolímeros de bloque EO/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

50 Son agentes reductores de la turbidez adecuados por ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como por ejemplo, los productos que pueden obtenerse bajo el nombre comercial de NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

55 Son agentes antiespumantes adecuados por ejemplo, polixiloxanos modificados con poliéter, como por ejemplo, los productos que pueden obtenerse bajo el nombre comercial de TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhone Poulenc).

Son agentes para la mejora del índice cetano adecuados por ejemplo, nitratos alifáticos como nitrato de 2-etilhexilo y

nitrate de ciclohexilo, así como peróxidos como peróxido de di-terc-butilo.

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

5 Son desactivadores de metal adecuados por ejemplo, los derivados de ácido salicílico como N,N'-disaliciliden-1,2-propanodiamina.

10 Son disolventes adecuados por ejemplo, disolventes orgánicos no polares como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo, tolueno, xilenos, "white spirit" y productos, los cuales se comercializan bajo el nombre comercial SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo, alcoholes como 2-eteilhexanol, decanol e isotridecanol. Estos disolventes acceden habitualmente junto con los aditivos y coaditivos que se han mencionado anteriormente, que han de disolver o diluir, al carburante diesel.

15 En el caso de los carburantes de destilado medio, como los carburantes diesel o los aceites de calefacción, se trata de manera preferente de refinados de aceite mineral, los cuales tienen habitualmente un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Éstos son habitualmente destilados con un punto del 95 % hasta 360 °C o también por encima. Éstos pueden ser no obstante también los llamados "Ultra Low Sulfur Diesel" o "City Diesel", que se caracterizan por un punto del 95 % de por ejemplo como máximo 345 °C y un contenido de azufre de como máximo 0,005 % en peso, o por un punto del 95 % de por ejemplo 285 °C y un contenido de azufre de como máximo 0,001 % en peso. Además de los carburantes de destilado medio o de los carburantes diesel minerales que pueden obtenerse mediante refinado, son adecuados también aquellos que pueden obtenerse mediante gasificación de carbón o licuefacción de gas [carburantes (GTL) "gas to liquid"] o mediante licuefacción de biomasa [carburantes (BTL) "biomass to liquid"].
20 Son también adecuadas mezclas de los carburantes de destilado medio o carburantes diesel que se han mencionado anteriormente con carburantes regenerativos, como biodiesel o bioetanol.

Las calidades de los aceites de calefacción y de los carburantes diesel se establecen con mayor detalle por ejemplo en DIN 51603 y EN 590 (compárese también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición, volumen A12, p. 617 y sig.).

25 El copolímero cuaternizado según la invención puede usarse además de su uso en los carburantes de destilado medio que se han mencionado arriba, de origen fósil, vegetal o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, también en mezclas de aquellos destilados medios con biocombustibles (biodiesel). Este tipo de mezclas quedan abarcadas en el sentido de la presente invención también por el concepto "carburante de destilado medio". Son comerciales y contienen habitualmente los biocombustibles en cantidades subordinadas, típicamente en cantidades de 1 a 30 % en peso, en particular de 3 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y biocombustible.
30

Los biocombustibles están basados normalmente en ésteres de ácidos grasos, de manera preferente esencialmente en alquiléster de ácidos grasos, que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Con alquilésteres se entienden habitualmente alquilésteres inferiores, en particular alquiléster C₁ a C₄, los cuales pueden obtenerse mediante esterificación de los glicéridos que aparecen en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, mediante alcoholes inferiores, por ejemplo, etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Son alquilésteres inferiores típicos basados en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que pueden usarse como biocombustible o componentes para éste, por ejemplo, metiléster de girasol, metiléster de aceite de palma ("PME"), metiléster de aceite de soja ("SME") y en particular metiléster de aceite de colza ("RME").
35

40 En el caso de los carburantes de destilado medio o de los carburantes diesel se trata de manera particularmente preferente de aquellos con un contenido de azufre bajo, esto quiere decir, con un contenido de azufre de menos de 0,05 % en peso, de manera preferente de menos de 0,02 % en peso, en particular de menos de 0,005 % en peso y especialmente de menos de 0,001 % en peso de azufre.

45 Como gasolinas se tienen en consideración todos los compuestos de gasolina comerciales. Como representante típico se menciona en este caso el carburante base comercial Eurosuper según EN 228. Son también ámbitos de uso posibles para la presente invención los compuestos de gasolina de la especificación según WO 00/47698.

El copolímero cuaternizado según la invención se adecua en particular como aditivo de carburante en compuestos de carburante, en particular en carburantes diesel, para superar los problemas indicados inicialmente en motores diesel de inyección directa, sobre todo en aquellos con sistema de inyección de conducto común.

50 Es por tanto también objeto de la presente invención el uso del copolímero cuaternizado según la invención como aditivo de carburante para reducir o evitar sedimentaciones en los sistemas de inyección, sobre todo en los inyectores, de motores diesel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de conducto común.

55 Es además de ello de esta manera también objeto de la presente invención el uso del copolímero cuaternizado según la invención como aditivo de carburante para la reducción del consumo de carburante de motores diesel de inyección directa, en particular de motores diesel con sistemas de inyección de conducto común.

Es además de ello de esta manera también objeto de la presente invención el uso del copolímero cuaternizado según la invención como aditivo de carburante para la minimización de la pérdida de potencia (*powerloss*) en motores diesel de inyección directa, en particular en motores diesel con sistemas de inyección de conducto común.

Los siguientes ejemplos pretenden explicar la invención sin limitarla.

5 **Ejemplo de preparación**

Ejemplo 1a: preparación de un copolímero de 1-olefina C₂₀₋₂₄ - anhídrido de ácido maleico

10 El copolímero se preparó mediante polimerización de solución radical según la enseñanza del documento EP-A 307 815. Para ello se derritió la 1-olefina C₂₀₋₂₄ (400 g, correspondientemente 1,35 moles) a 80 °C y se disolvió a 150 °C en Solvesso 150 (400 g). A continuación se añadieron mediante goteo peróxido de di-terc-butilo (5,4 g, 0,037 moles), disuelto en Solvesso 150 (30 g), y el anhídrido de ácido maleico (132 g, 1,35 moles) líquido y calentado en un embudo de goteo temperado a 70 °C simultáneamente en 5 horas a la solución de olefina en Solvesso 150 calentada a 150 °C. El copolímero obtenido tenía un índice de saponificación (VZ) de 107,4 mg KOH/g, un peso molecular promedio (M_n) de 1471 g/mol, un peso molecular de peso promedio (M_w) de 3290 g/mol y una polidispersidad de (PDI) de 2,2.

15 **Ejemplo 1b: imidación del copolímero de 1-olefina C₂₀₋₂₄ - anhídrido de ácido maleico**

20 El copolímero preparado en el ejemplo 1a se hizo reaccionar con 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina en proporción molar de las funciones de anhídrido de ácido carboxílico en el copolímero con respecto a la amina de 1:1 para formar el correspondiente copolímero imidado con unidades de imida de ácido succínico N-(3-dimetilaminopropil) recurrentes. Para ello se hizo reaccionar el copolímero de 1-olefina C₂₀₋₂₄ - anhídrido de ácido maleico disuelto en Solvesso 150 con la amina que se ha mencionado anteriormente a 25 °C en una reacción de adición. La amida resultante cayó de la mezcla de reacción tras un corto periodo de tiempo. La imidación se produjo durante 2 horas a 170 °C y una presión de 1 milibar.

Ejemplo 1c: cuaternización del copolímero imidado con óxido de propileno

25 El copolímero imidado del ejemplo 1b se hizo reaccionar con óxido de propileno en una proporción equimolar con respecto al átomo de nitrógeno terciario en el radical de oligoamina en presencia de una cantidad equimolar de ácido acético. En este caso se disolvió el copolímero imidado en un autoclave en Solvesso 150, se mezcló con el ácido acético y se calentó a 130 °C. Con nitrógeno se ajustó una presión previa de 5 bares, a continuación se añadió por dosificación el óxido de propileno durante 20 minutos y se agitó durante otras 6 horas a 130 °C. El copolímero cuaternizado se obtuvo en cantidad cuantitativa en forma de una solución de color oscuro.

30 **Ejemplo de uso**

Ejemplo 2: medición de pérdidas de potencia en el motor diesel de inyección directa

35 Para la comprobación de la influencia del termopolímero cuaternizado según la invención en el rendimiento de motores diesel de inyección directa, se determinó la pérdida de potencia (*powerloss*) en función del método de prueba oficial CEC F-98-08. La pérdida de potencia o el aumento de potencia (en caso de valores negativos) son unas medidas directas para la formación o la eliminación de sedimentaciones en los inyectores. Se usó un motor diesel de inyección directa convencional con sistema de conducto común.

Como carburante se usó un carburante diesel comercial de la empresa Haltermann (RF-06-03). A éste se le añadió para la estimulación artificial de la formación de sedimentaciones en los inyectores 1 ppm en peso de didodecanoato de zinc.

40 La siguiente tabla muestra los resultados de las determinaciones de *powerloss* a 4000 rpm tras respectivamente 10 minutos y 1 hora, usándose el copolímero cuaternizado en forma de la solución obtenida en el ejemplo 1c:

Prueba de funcionamiento nº	de Adición de carburante	de Dosificación [ppm en peso de sustancia activa]	Pérdida de potencia minutos	de 10	Pérdida de potencia 1 hora
Valor base sin			-	3,59 %	1,83 %
Con CP cuaternizado de ejemplo 1c		100	0,59 %		- 1,50 %
Con CP cuaternizado de ejemplo 1c		200	- 1,76 %		- 1,13 %

REIVINDICACIONES

1. Uso de un copolímero cuaternizado, que puede ser obtenido mediante los pasos de reacción

(A) copolimerización de uno o de varios hidrocarburos C_2 a C_{100} (monómero 1) etilénicamente insaturados, de cadena lineal, ramificados o cíclicos, que pueden portar uno o varios sustituyentes con función oxígeno o nitrógeno, los cuales no pueden reaccionar con aminas para formar amidas o imidas o con alcoholes para formar ésteres, con uno o varios ácidos carboxílicos C_3 a C_{12} etilénicamente insaturados o derivados de ácido carboxílico C_3 a C_{12} (monómero M2), que portan una o dos funciones de ácido carboxílico y que pueden reaccionar con aminas para formar amidas o imidas o con alcoholes para formar ésteres, para formar un copolímero (CP) con un peso molecular numérico medio M_n de 500 a 20.000, determinándose el peso molecular mediante cromatografía por permeación en gel;

(B) amidación o imidación o esterificación parciales o totales de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) mediante reacción con una o varias oligoaminas (OA) con 2 a 6 átomos de nitrógeno o alcoholaminas (AA), que contienen en cada caso al menos un átomo de nitrógeno primario o secundario o al menos un grupo hidroxilo y al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable;

(C) cuaternización parcial o total del al menos un átomo de nitrógeno terciario en las unidades OA o AA con al menos un agente de cuaternización (QM) elegido de epóxidos;

pudiendo producirse los pasos (B) y (C) también en orden inverso, de manera que la amidación o la imidación o esterificación parciales o totales de las funciones de ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) puede producirse mediante reacción con las oligoaminas (OA) o alcoholaminas (AA) ya cuaternizadas según el paso de reacción (C), en una cantidad de 10 a 5000 ppm en peso en carburantes para el funcionamiento de motores diesel de inyección directa.

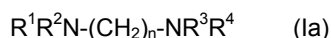
2. Uso de un copolímero cuaternizado según la reivindicación 1, que puede obtenerse mediante los pasos de reacción (A), (B) y (C), seleccionándose los monómeros (M1) en el paso de reacción (A) de entre alquenos C_2 a C_{40} , cicloolefinas C_3 a C_{10} , alquilviniléteres con 1 a 30 átomos de carbono en el grupo alquilo, cicloalquilviniléteres con 3 a 10 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y oligo o poliisobutenos con 8 a 96 átomos de carbono.

3. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 o 2, que puede obtenerse mediante los pasos de reacción (A), (B) y (C), portando los monómeros (M1) en el paso de reacción (A) el enlace doble etilénicamente insaturado polimerizable en la posición α .

4. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 a 3, que puede obtenerse mediante los pasos de reacción (A), (B) y (C), estando elegidos los monómeros (M2) en el paso de reacción (A) de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, así como sus anhídridos, haluros y ésteres.

5. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 a 4, que puede obtenerse mediante los pasos de reacción (A), (B) y (C), presentándose las unidades de monómero (M1) y (M2) en una proporción en peso de 30:70 a 70:30 en el copolímero (CP) del paso de reacción (A).

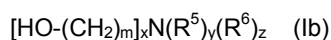
6. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 a 5, que puede obtenerse mediante los pasos de reacción (A), (B) y (C), usándose como oligoaminas (OA) en el paso de reacción (B) compuestos de la fórmula general (Ia)



en la cual

las variables R^1 y R^2 significan hidrógeno o grupos alquilo C_1 a C_{20} , significando al menos una de las variables R^1 hidrógeno, las variables R^3 y R^4 indican independientemente entre sí grupos alquilo C_1 a C_{20} o junto con el átomo de nitrógeno, al cual están ligados, forman un heterociclo de cinco miembros o de seis miembros saturado, parcialmente insaturado o insaturado, y la variable n representa un número de 1 a 12, en particular de 2 a 6, sobre todo los números 2 o 3.

7. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 a 5, que puede obtenerse mediante los pasos de reacción (A), (B) y (C), usándose como alcoholaminas (AA) en el paso de reacción (B) compuestos de la fórmula general (Ib)



en la cual

las variables R^5 y R^6 indican independientemente entre sí grupos alquilo C_1 a C_{20} o en caso de $y = z = 1$ junto con el átomo de nitrógeno, al cual están ligados, forman un heterociclo de cinco miembros o de seis miembros saturado, parcialmente insaturado o insaturado, la variable m representa un número de 1 a 12, en particular de 2 a 6, sobre todo los números 2 o 3, y las variables x , y y z representan en cada caso los números 0, 1, 2 o 3, debiendo dar como resultado la suma de $x + y + z$ el valor 3.

8. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 a 7 como aditivo de carburante para la reducción o la evitación de sedimentaciones en los sistemas de inyección de motores diesel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de conducto común.
- 5 9. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 a 7 como aditivo de carburante para la reducción del consumo de carburante de motores diesel de inyección directa, en particular de motores diesel con sistemas de inyección de conducto común.
10. Uso de un copolímero cuaternizado según las reivindicaciones 1 a 7 como aditivo de carburante para la minimización de la pérdida de potencia (*powerloss*) en motores diesel de inyección directa, en particular en motores diesel con sistemas de inyección de conducto común.