

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 347**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 22/00</b>	(2006.01)	<b>C08F 8/12</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/14</b>	(2006.01)	<b>C08F 8/44</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/196</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/22</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/00</b>	(2006.01)		
<b>C10L 10/18</b>	(2006.01)		
<b>C08F 222/06</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/224</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/236</b>	(2006.01)		
<b>C10L 10/04</b>	(2006.01)		
<b>C10L 10/06</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2014 PCT/EP2014/076622**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113681**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014 E 14806325 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3099720**

54 Título: **Uso de aditivos a base de ácido policarboxílico para carburantes**

30 Prioridad:

**29.01.2014 EP 14152991**

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

**13.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PERETOLCHIN, MAXIM;  
BÖHNKE, HARALD;  
GRABARSE, WOLFGANG;  
VÖLKEL, LUDWIG;  
HANSCH, MARKUS;  
OETTER, GÜNTER;  
FLORES-FIGUEROA, AARON;  
MÜHLBACH, KLAUS y  
GARCIA CASTRO, IVETTE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 689 347 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

Uso de aditivos a base de ácido policarboxílico para carburantes

5 La presente invención se refiere al uso de un copolímero de olefina-ácido carboxílico polimerizable, en el que el copolímero contiene al menos un grupo lateral ácido carboxílico libre en forma protonada o forma de sal, como aditivo de carburante diésel; para la reducción y/o evitación de depósitos de inyector de diésel internos (IDID) en motores diésel de inyección directa.

**Antecedentes de la invención:**

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

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

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

30 Gracias a la inyección individual en cuanto a cilindro, variable, en el sistema de inyección Common Rail se puede incluir positivamente en la expulsión de sustancias nocivas del motor, por ejemplo, la expulsión de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO) y en particular de partículas (hollín). Esto posibilita, por ejemplo, que los motores equipados con sistemas de inyección Common Rail puedan satisfacer la norma Euro 4 en teoría incluso sin filtros de partículas adicionales.

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

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

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

describe el uso de PIBSA con reducidos grados de bismaleinización < 20 %.

En el documento US 4.171.959 están descritas sales de amonio cuaternizadas de succinimidias sustituidas con hidrocarbilo que son adecuadas como aditivos detergentes para composiciones de carburante Otto. Para la cuaternización se emplean preferentemente haluros de alquilo. Además se mencionan carboxilatos y sulfatos de hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> orgánicos. Por consiguiente, las sales de amonio cuaternizadas facilitadas de acuerdo con la enseñanza de ese documento presentan como contraión o bien un haluro o bien un carboxilato de hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> o un grupo sulfonato hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>. Allí tampoco se describe el uso de PIBSA con reducidos grados de bismaleinización < 20 %.

Por el documento EP-A-2 033 945 son conocidos mejoradores del flujo en frío que se preparan mediante cuaternización de monoaminas terciarias especiales que portan al menos un resto alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, con un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos carboxílicos especiales. Son ejemplos de tales ésteres de ácido carboxílico oxalato de dimetilo, maleato de dimetilo, ftalato de dimetilo y fumarato de dimetilo. En el documento EP-A-2 033 945 no se demuestran otras aplicaciones distintas de la mejora del valor CFPP de destilados medios.

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

El documento WO 2011/146289 describe aditivos libres de nitrógeno a partir de un hidrocarburo sustituido que presenta al menos dos grupos carboxilo en forma libre o que se encuentra como anhídrido, para mejorar el efecto de detergencia en sistemas de carburante. Como ejemplo se divulgan, entre otros, anhídridos de ácido succínico sustituidos con hidrocarbilo y formas hidrolizadas de los mismos. El documento WO 2012/004300 A1 describe el uso de compuestos de nitrógeno cuaternizados como aditivos de carburantes. El documento US 3 382 056 A describe inhibidores de óxido especiales.

La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar aditivos para la reducción y/o evitación de IDID en motores diésel modernos.

### **Sumario:**

El objetivo anterior pudo conseguirse sorprendentemente mediante el uso de copolímeros de olefina-ácido carboxílico del tipo que se describe en el presente documento. Estos se caracterizan en particular por que actúan contra los más diversos depósitos, que perjudican la capacidad de los motores diésel modernos. Estos actúan por ejemplo contra la pérdida de potencia tanto provocada por la entrada de zinc como provocada por la entrada de sodio en el carburante diésel. En este sentido se eliminan o evitan esencialmente los depósitos en los canales de pulverización y de la punta del inyector. Por otro lado, estos depósitos actúan también en cambio contra depósitos de inyector de diésel internos (IDID).

### **Descripción de las Figuras:**

La Figura 1 muestra el desarrollo de un ciclo de ensayo de motor de una hora de acuerdo con CEC F-098-08.

### **Descripción detallada:**

#### **A1) Formas de realización especiales**

Son formas de realización especiales de la invención:

1. Uso de un copolímero de olefina-ácido carboxílico polimerizable, en el que el copolímero contiene al menos un grupo lateral ácido carboxílico libre en forma protonada o en forma de sal,

i) en el que el copolímero puede obtenerse mediante

(1) copolimerización de

- a) al menos un anhídrido de ácido policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado, en particular anhídrido de ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, tal como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, con
- b) al menos una olefina polimerizable, en particular α-olefina, tal como por ejemplo una α-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> o C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub>, o C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> o C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, y

(2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial o completa de los restos anhídrido del copolímero de la etapa (1) con agua, o al menos un compuesto hidroxílico, o al menos una amina primaria o secundaria, o mezclas de los mismos, en particular agua; con la formación

de un derivado de copolímero que contiene grupos carboxilo; o

ii) en el que el copolímero puede obtenerse mediante

(1) copolimerización de

- 5 a) al menos un ácido mono- o policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado, en particular ácido monocarboxílico o ácido dicarboxílico, por ejemplo ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, con  
b) al menos una olefina polimerizable, en particular α-olefina, tal como por ejemplo una α-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> o C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub>, o C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> o C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, y

10 (2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial de los restos carboxilo del copolímero con al menos un compuesto hidroxílico, al menos una amina primaria o secundaria, o mezclas de los mismos, con la formación de un derivado de copolímero con un contenido reducido en grupos carboxilo libres o

iii) en el que el copolímero puede obtenerse mediante copolimerización de

- 15 a) al menos un ácido mono- o policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado, en particular ácido monocarboxílico o ácido dicarboxílico, tal como ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, tal como por ejemplo ácido acrílico o ácido maleico, con  
b) al menos una olefina polimerizable, en particular α-olefina, tal como por ejemplo una α-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> o C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub>, C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> o C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>,

20 como aditivo de carburante diésel para la reducción y/o evitación de depósitos de inyector de diésel internos (IDID) en motores diésel de inyección directa.

En una forma de realización especial, la invención se refiere al uso de un copolímero de este tipo i),

i) en el que el copolímero puede obtenerse mediante

(1) copolimerización de

- 25 a) al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> polimerizable, etilénicamente insaturado, en particular anhídrido de ácido maleico con  
b) al menos una olefina C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub> polimerizable, tal como en particular una α-olefina C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>, C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> o en particular C<sub>20</sub>;

30 (2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial o completa de los restos anhídrido del copolímero de la etapa (1) con agua, con la formación de un derivado de copolímero que contiene grupos carboxilo;

2. Uso según la forma de realización 1 en motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección Common-Rail.

35 3. Uso según una de las formas de realización 1 y 2, en el que los copolímeros son un producto de reacción que contiene copolímero o una función parcial que contiene copolímero del mismo.

(4. y 5. eliminados)

6. Uso según una de las formas de realización anteriores como aditivo para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección Common-Rail.

40 7. Uso según la forma de realización 6 como aditivo para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) debida a iones K, Zn, Ca y/o Na (la denominada pérdida de potencia por K, Zn, Ca o Na).

(8. eliminado)

45 9. Uso según una de las formas de realización anteriores como aditivo de carburante diésel para la reducción y/o evitación de depósitos de inyector de diésel internos (IDID) y para la reducción y para la evitación de pegaduras de válvula en motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección Common-Rail. Los usos de la presente invención se basan por lo tanto en particular en que los compuestos de acuerdo con la invención no solo actúan contra los depósitos en el sistema de inyección, sino también en el resto del sistema de carburante, en este caso en particular contra depósitos en filtros y bombas de carburante.

50 10. Uso según la forma de realización 9 como aditivo de carburante diésel para la reducción y/o evitación de depósitos de inyector de diésel internos (IDID) debidos a iones Na, Ca y/o K (denominados IDID de jabones de

Na, Ca o K).

11. Uso según la forma de realización 10 como aditivo de carburante diésel para la reducción y/o evitación de depósitos de inyector de diésel internos (IDID) debidos a depósitos poliméricos.
- 5 12. Uso según una de las formas de realización anteriores, en el que el ácido carboxílico es un anhídrido de ácido policarboxílico etilénicamente insaturado y en particular el anhídrido de un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> o en particular C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> etilénicamente insaturado, tal como ácido maleico.
13. Uso según la forma de realización 11, en el que el anhídrido de ácido policarboxílico etilénicamente insaturado es el anhídrido de ácido maleico.
- 10 14. Uso según una de las formas de realización anteriores, en el que la olefina polimerizable es una α-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> o C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub>, C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> o C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> o en particular C<sub>20</sub>.
15. Uso según una de las formas de realización anteriores, en el que la olefina polimerizable es un polímero de elementos constructivos de α-olefina C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>, en particular C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> con al menos un doble enlace polimerizable y con un Mw en el intervalo de 56 a 10.000.
- 15 16. Uso según una de las formas de realización anteriores, en el que el ácido carboxílico etilénicamente insaturado, es un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> etilénicamente insaturado, en particular ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> o C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, o un derivado del mismo.
17. Uso según la forma de realización 15, en el que el ácido carboxílico etilénicamente insaturado es ácido acrílico o ácido metacrílico.
- (18. eliminado)
- 20 (19. eliminado)
- (20. eliminado)
21. Uso según una de las formas de realización anteriores, en el que el copolímero presenta un peso molecular M<sub>w</sub> en el intervalo de 400 a 50.000, en particular de 800 a 10.000 g/mol.
- (22. a 26. eliminados)
- 25 27. Uso en forma de un concentrado de aditivo que contiene, en combinación con otros aditivos de carburante diésel al menos un copolímero, un producto de reacción que contiene copolímero, o una fracción parcial que contiene copolímero del mismo de acuerdo con la definición en una de las formas de realización anteriores.
- (28. eliminado)

## A2) Definiciones generales

- 30 A menos que se indique lo contrario, entonces son válidos los siguientes significados generales:  
Por el "sistema de inyección" se entiende la parte del sistema de carburante en automóviles desde la bomba de carburante hasta la salida del inyector inclusive.
- Como "sistema de carburante" se entienden los elementos constructivos de automóviles que se encuentran en contacto con el carburante respectivo, preferentemente la zona desde el tanque hasta la salida del inyector inclusive.
- 35 "Depósitos de inyector de diésel internos (IDID)", son en particular depósitos debidos a iones Na, Ca y/o K (los denominados IDID de jabones de Na, Ca o K ) y/o depósitos poliméricos. En el caso de los IDID de jabones de Na, Ca o K se trata de depósitos que contienen los iones metálicos en cuestión con cualquier contraión. Por el contrario, los depósitos poliméricos están libres de iones metálicos y pueden atribuirse a material orgánico insoluble o poco soluble en el carburante y de alto peso molecular.
- 40 Un "grupo lateral ácido carboxílico libre" en el sentido de la invención comprende al menos un grupo carboxílico de la fórmula - COOH, que puede encontrarse tanto en forma protonada o en forma de sal (por ejemplo sal de metal alcalino) (o como derivado, tal como por ejemplo como parte de un grupo anhídrido o como éster, tal como por ejemplo éster de alquilo inferior, lo que no es objeto de la presente invención).
- 45 Un "ácido carboxílico polimerizable" representa ácidos mono- o policarboxílicos polimerizables, que presentan al menos uno, en particular uno, grupo polimerizable, en particular grupo C=C, y en particular son etilénicamente insaturados. En particular estos son ácidos mono- o policarboxílicos monoinsaturados, en particular ácidos mono- o dicarboxílicos monoinsaturados. Asimismo, en el presente documento se describen los derivados, en particular ésteres y anhídridos de los mismos. Los ésteres son en particular los ésteres de alquilo inferior.
- Los grupos de nitrógeno "cuaternizados" o grupos amino abarcan en particular grupos amino primario, secundario y,

sobre todo, terciarios.

"Hidrocarbilo" puede interpretarse ampliamente y abarca restos hidrocarburo lineales o ramificados tanto de cadena larga como de cadena corta, con 1 a 50 átomos de carbono, que dado el caso pueden contener adicionalmente heteroátomos, tales como por ejemplo O, N, NH, S, en su cadena. Un grupo especial de restos hidrocarbilo abarca restos alquilo de cadena lineal o ramificados tanto de cadena larga como de cadena corta con 1 a 1000, de 3 a 500 de 4 a 400 átomos de carbono.

Los restos hidrocarbilo "de cadena larga" o "de alto peso molecular" representan restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificados y presentan de 7 a 50 o de 8 a 50 o de 8 a 40 o de 10 a 20 átomos de carbono, que dado el caso pueden contener adicionalmente heteroátomos, tales como por ejemplo O, N, NH, S, en su cadena. Además, los restos pueden estar mono- o poliinsaturados y presentar uno o varios dobles enlaces C-C o triples enlaces C-C no acumulados, tal como por ejemplo de 1 a 5, tal como 1, 2 o 3, en particular 1, 2 o 3 dobles enlaces. Estos pueden ser de origen natural o sintético.

Pueden presentar también un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 85 a 20.000, tal como por ejemplo de 113 a 10.000, o de 200 a 10.000 o de 350 a 5.000, tal como por ejemplo de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500, o de 800 a 1.500. En particular, esencialmente están contruidos a partir de elementos constructivos monoméricos monómeros  $C_{2-6}$ , en particular  $C_{2-4}$ , tales como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de los mismos, pudiendo estar distribuidos estadísticamente los distintos monómeros o introducidos mediante polimerización como bloques. Tales restos hidrocarbilo de cadena larga se denominan también restos polialquileno o restos polialquileno  $C_{2-6}$  o  $C_{2-4}$ . Están descritos restos hidrocarbilo de cadena larga adecuados y su preparación, por ejemplo, también en el documento WO2006/135881 y la bibliografía citada en ese documento.

Son ejemplos de restos polialquileno particularmente útiles los restos poliisobutenilo, derivados de los denominados poliisobutenos "altamente reactivos" que se caracterizan por un elevado contenido en dobles enlaces dispuestos de forma terminal. A este respecto, son dobles enlaces dispuestos de forma terminal dobles enlaces alfa-olefínicos del tipo



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

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

Un grupo especial de restos hidrocarbilo de cadena larga comprende restos alquilo de cadena lineal o ramificados (restos alquilo "de cadena larga") con 8 a 50, tal como por ejemplo de 8 a 40 o de 8 a 30 o de 10 a 20 átomos de carbono.

Un grupo adicional de restos hidrocarbilo de cadena larga especiales comprende restos polialquileno, que están contruidos en particular esencialmente a partir de elementos constructivos monoméricos  $C_{2-6}$ , en particular  $C_{2-4}$ , tales como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de los mismos y presentan un grado de polimerización de 2 a 100, o de 3 a 50 o de 4 a 25.

"Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de bajo peso molecular" representa en particular alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificado, dado el caso interrumpido por uno o varios, tal como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomo, tales como -O- o -NH-, o dado el caso mono- o polisustituido, tal como por ejemplo sustituido 2, 3 o 4 veces.

"Hidrocarbilos" representa grupos de puente de cadena lineal o ramificados una o varias veces con 1 a 10 átomos de

carbono, dado el caso interrumpido por uno o varios, tal como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomo, tales como -O- o -NH-, o dado el caso mono- o polisustituido, tal como por ejemplo sustituido 2, 3 o 4 veces.

"Alquilo" o "alquilo inferior" representa en particular restos hidrocarburo saturados, de cadena lineal o ramificados con 1 a 4, de 1 a 5, de 1 a 6, o de 1 a 7, átomos de carbono, tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metil-propilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo; así como n-heptilo, así como los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

"Alquilo de cadena larga" representa por ejemplo restos hidrocarburo saturados, de cadena lineal o ramificados con 8 a 50, tal como por ejemplo de 8 a 40 o de 8 a 30 o de 10 a 20 átomos de carbono, tal como octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, escualilo, isómeros constitucionales, en particular isómeros ramificados una o varias veces y homólogos superiores de los mismos.

"Hidroalquilo" representa en particular los análogos mono- o polihidroxilados, en particular monohidroxilados de los restos alquilo anteriores, tales como por ejemplo los análogos monohidroxilados de restos alquilo de cadena lineal o ramificados anteriores, tales como por ejemplo los grupos hidroxialquilo lineales, tales como por ejemplo aquellos con grupo hidroxilo primario (terminal), tales como hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxiopropilo, 4-hidroxi-butilo, o aquellos con grupos hidroxilo no terminales, tales como 1-hidroxietilo, 1- o 2-hidroxiopropilo, 1- o 2-hidroxi-butilo o 1-, 2- o 3-hidroxi-butilo.

"Alqueno" representa restos hidrocarburo mono- o poliinsaturados, en particular monoinsaturados, de cadena lineal o ramificados con 2 a 4, 2 a 6, o 2 a 7 átomos de carbono y un doble enlace en una posición cualquiera, por ejemplo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo.

"Hidroalqueno" representa en particular los análogos mono- o polihidroxilados, en particular monohidroxilados de los restos alqueno anteriores

"Aminoalquilo" y "aminoalqueno" significa en particular los análogos mono- o polilaminados, en particular monoaminados de los restos alquilo o alqueno anteriores, o análogos de hidroxialquilo anterior, estando sustituido el grupo OH por un grupo amino.

"Alquileno" representa grupos de puente de hidrocarburo de cadena lineal o ramificados una o varias veces con 1 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo grupos alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> seleccionados entre -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- o -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- o grupos alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> seleccionados entre -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- o representa grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, tales como por ejemplo -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(Et)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-propil)-, -CH(n-propil)-CH<sub>2</sub>-, -CH(n-propil)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-butil)-, -CH(n-butil)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(n-propil)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, o representa grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tales como por ejemplo seleccionados entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

"Restos oxialquileno" corresponden a la definición de restos alquileno de cadena lineal o ramificados una o varias veces anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, estando interrumpida la cadena carbonada por un heteroátomo de oxígeno 1 o varias veces, en particular 1 vez. Pueden mencionarse como ejemplos no limitantes: -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, o -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

"Aminoalquileno" corresponden a la definición de restos alquileno de cadena lineal o ramificados una o varias veces anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, estando interrumpida la cadena carbonada por un grupo de nitrógeno (en

particular grupo -NH-) 1 o varias veces, en particular 1 vez. Pueden mencionarse como ejemplos no limitantes:  $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}(\text{CH}_2)_3\text{-}$ , o  $-\text{CH}_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_3\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_3\text{-}$ .

5 "Alqueniлено" significa los análogos mono- o poliinsaturados, en particular monoinsaturados de los grupos alqueniлено anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, en particular representa alqueniленos  $\text{C}_2\text{-C}_7$  o alqueniлено  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , tales como  $-\text{CH}=\text{CH-}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-}$ .

10 "-Cicloalquilo" representa restos carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ , tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; preferentemente son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo o cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_7$ , tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo, pudiendo tener lugar la unión al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C adecuado.

15 "Cicloalqueniлено" o un cicloalquilo mono- o poliinsaturado" representa en particular grupos de hidrocarburo monocíclicos, mono- o poliinsaturados con 5 a 8, preferentemente a 6 miembros de anillo de carbono, tales como por ejemplo los restos monoinsaturados ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-ilo y ciclohexen-4-ilo;

20 "Ariло" representa restos aromáticos mono- o polinucleares, preferentemente mono- o binucleares, dado el caso sustituidos con 6 a 20 tal como por ejemplo 6 a 10 átomos de carbono de anillo, tal como por ejemplo fenilo, bifenilo, naftilo tal como 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo, indenilo y fenantrenilo. Estos restos arilo pueden portar dado el caso 1,2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes iguales o distintos.

25 "Alquilarilo" representa los análogos mono- o polisustituidos, en particular sustituidos 1 o 2 veces con alquilo, en cualquier posición del anillo de restos arilo anteriores, teniendo arilo asimismo los significados indicados anteriormente, tal como por ejemplo alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -fenil-, pudiendo encontrarse los restos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  en cualquier posición del anillo.

"Sustituyentes" para los restos indicados en el presente documento, se seleccionan en particular, si no se indica lo contrario, entre grupos ceto,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO-}$ alquilo,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CN}$ , amino,  $-\text{NO}_2$ , alquilo, o grupos alqueniлено.

30 "Mn" representa el peso molecular promedio en número y se determina de manera convencional; en particular tales datos se refieren a valores de Mn, determinado mediante procedimientos relativos, tales como la cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno o procedimientos absolutos, tales como la osmometría en fase de vapor con el uso de tolueno como disolvente.

35 "Mw" representa el peso molecular promedio en peso y se determina de manera convencional; en particular tales datos se refieren a valores de Mw, determinado mediante procedimientos relativos, tales como la cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno o procedimientos absolutos, tales como la dispersión de luz.

El "grado de polimerización" designa habitualmente el grado de polimerización promedio en número (procedimiento de determinación cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y patrones de poliestireno; o acoplamiento de CG-EM).

### A3) Copolímeros de olefina-ácido carboxílico

40 Los copolímeros que se describen en el presente documento se encuentran accesibles a partir de elementos constructivos monoméricos en sí conocidos, en concreto olefina polimerizable (m1) y ácido carboxílico polimerizable (m2) de manera en sí conocida. El copolímero puede encontrarse como copolímero estadístico, alternante o también como copolímero de bloque.

45 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero tiene un peso molecular medio  $M_w$  en el intervalo de 800 a 50.000, de 900 a 10.000, de 1.000 a 5.000 o preferentemente de 1.000 a 3.000 g/mol, por ejemplo determinado mediante cromatografía de permeación en gel del copolímero no hidrolizado en THF (tetrahidrofurano) con calibración de poliestireno.

#### Elemento constructivo de olefina (m1):

50 Por ejemplo, la olefina polimerizable puede ser una  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ , preferentemente  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ , de manera especialmente preferente  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_8\text{-C}_{32}$ , de manera muy especialmente preferente  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_{10}\text{-C}_{28}$ , en particular  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_{12}\text{-C}_{26}$  y en especial  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_{16}\text{-C}_{24}$ , en particular  $\text{C}_{18}\text{-C}_{22}$ , tal como por ejemplo una  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_{20}$ .

en otra forma de realización, la olefina polimerizable puede ser un polímero de elementos constructivos de olefina  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , preferentemente que contiene elementos constructivos de  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , de manera especialmente preferente que se compone de elementos constructivos de  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  con al menos un doble enlace

polimerizable y con un  $M_w$  en el intervalo de 56 a 10.000.

Se mencionan oligómeros y polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno así como sus mezclas, especialmente oligómeros y polímeros de propeno o iso-buteno o de mezclas de 1-buteno y 2-buteno. Entre los oligómeros se prefieren los trímeros, tetrámeros, pentámeros y hexámeros así como sus mezclas.

5 Ejemplos no limitantes de  $\alpha$ -olefinas  $C_2$ - $C_{40}$  son, etileno, propileno, formas ramificadas una o varias veces o no ramificadas de  $\alpha$ - $C_4H_8$ ,  $\alpha$ - $C_5H_{10}$ ,  $\alpha$ - $C_6H_{12}$ ,  $\alpha$ - $C_7H_{14}$ ,  $\alpha$ - $C_8H_{16}$ ,  $\alpha$ - $C_9H_{18}$ ,  $\alpha$ - $C_{10}H_{20}$ ,  $\alpha$ - $C_{12}H_{24}$ ,  $\alpha$ - $C_{14}H_{28}$ ,  $\alpha$ - $C_{16}H_{32}$ ,  $\alpha$ - $C_{18}H_{36}$ ,  $\alpha$ - $C_{20}H_{40}$ ,  $\alpha$ - $C_{22}H_{44}$ ,  $\alpha$ - $C_{24}H_{48}$ ,  $\alpha$ - $C_{30}H_{60}$ ,  $\alpha$ - $C_{40}H_{80}$ ,  $\alpha$  diisobuteno,  $\alpha$ -trisisobuteno,  $\alpha$ -tetraisobuteno, propeno dímero, propeno trímero y propeno tetrámero; así como poliisobutenos con al menos un enlace  $C=C$  polimerizable, con un peso molecular medio  $M_w$  en el intervalo de 250 a 5000 g/mol.

10 El copolímero puede contener uno dos o más monómeros  $m_1$  distintos, pero preferentemente solo uno o dos monómeros distintos y de manera especialmente preferente un monómero.

15 Cuando en una forma de realización preferida el monómero  $m_1$  se compone de dos olefinas (olefina 1 y olefina 2), entonces la olefina 1 se selecciona del grupo que consiste en  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{40}$ , preferentemente  $\alpha$ -olefinas  $C_6$ - $C_{36}$ , de manera especialmente preferente  $\alpha$ -olefinas  $C_8$ - $C_{32}$ , de manera muy especialmente preferente  $\alpha$ -olefinas  $C_{10}$ - $C_{28}$ , en particular  $\alpha$ -olefinas  $C_{12}$ - $C_{26}$  y en especial  $\alpha$ -olefinas  $C_{16}$ - $C_{24}$ , y sobre todo  $\alpha$ -olefinas  $C_{18}$ - $C_{22}$ , tales como por ejemplo  $\alpha$ -olefina  $C_{20}$ .

20 Al mismo tiempo, en el caso de la olefina 2 se trata de oligómero o polímero, preferentemente de trímeros, tetrámeros, pentámeros, hexámeros o polímeros que contienen un 1-buteno, 2-buteno y/o iso-buteno, preferentemente iso-buteno en forma incorporada por polimerización, con un peso molecular medio  $M_w$  en el intervalo de 250 a 5000 g/mol, preferentemente de 350 a 3000, de manera especialmente preferente de 500 a 1500 g/mol de iso-buteno.

25 Preferentemente, los oligómeros o polímeros que contienen iso-buteno en forma incorporada por polimerización presentan un alto contenido en dobles enlaces etilénicos dispuestos de manera terminal (dobles enlaces  $\alpha$ ), por ejemplo al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en moles y de manera muy especialmente preferente al menos el 80 % en moles.

30 Para la preparación de oligómeros o polímeros que contienen iso-buteno en forma incorporada por polimerización de este tipo son adecuados como fuente de isobuteno tanto isobuteno puro como corrientes de hidrocarburo  $C_4$  que contienen isobuteno, por ejemplo refinados  $C_4$ , en particular "refinado 1", cortes  $C_4$  de la deshidrogenación de isobutano, cortes  $C_4$  del craqueo con vapor y del craqueo FCC (fluid catalysed cracking), siempre que estén en su mayor parte libres de 1,3-butadieno contenido en el mismo. Una corriente de hidrocarburo  $C_4$  de una unidad de refinería FCC se conoce también como corriente "b/b". Otras corrientes de hidrocarburo  $C_4$  que contienen isobuteno adecuadas son por ejemplo la corriente de producto de una cooxidación de propileno-isobutano o de la corriente de producto de una unidad de metátesis, que se empujan por regla general después de purificación y/o concentración habitual. Las corrientes de hidrocarburo  $C_4$  adecuadas contienen por regla general menos de 500 ppm, 35 preferentemente menos de 200 ppm, de butadieno. La presencia de 1-buteno así como de cis- y trans-2-buteno es en su mayor parte no crítica. Típicamente la concentración de isobuteno en las corrientes de hidrocarburo  $C_4$  mencionadas se encuentra en el intervalo del 40 al 60 % en peso. De este modo, el refinado 1 se compone por regla general esencialmente del 30 al 50 % en peso de isobuteno, del 10 al 50 % en peso de 1-buteno, del 10 al 40 % en peso de cis- y trans-2-buteno así como del 2 al 35 % en peso de butano; en el procedimiento de polimerización 40 para la producción de los copolímeros usados de acuerdo con la invención, los butenos no ramificados en el refinado 1 se comportan por regla general de manera prácticamente inerte y solo se polimeriza el isobuteno.

45 En una forma de realización preferida, se emplea como fuente de monómeros para la polimerización una corriente de hidrocarburo  $C_4$  técnica con un contenido en isobuteno del 1 al 100 % en peso, en particular del 1 al 99 % en peso, sobre todo del 1 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 60 % en peso, en particular una corriente de refinado 1, una corriente b/b de una unidad de refinería FCC, una corriente de producto de una cooxidación de propileno-isobutano o una corriente de producto de una unidad de metátesis.

50 En particular en el caso del uso de una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno, ha dado buen resultado el uso de agua como único iniciador o como iniciador adicional, sobre todo cuando se polimeriza a temperaturas de  $-20^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ , en particular de  $0^\circ\text{C}$  a  $+20^\circ\text{C}$ . A temperaturas de  $-20^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ , en particular de  $0^\circ\text{C}$  a  $+20^\circ\text{C}$ , en el caso del uso de una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno puede prescindirse sin embargo también del empleo de un iniciador.

55 La mezcla monomérica que contiene isobuteno mencionada puede contener pequeñas cantidades de contaminantes tales como agua, ácidos carboxílicos o ácidos minerales, sin que se produzcan pérdidas de rendimiento o selectividad críticas. Es conveniente evitar un enriquecimiento de estas impurezas, eliminándose tales sustancias perjudiciales por ejemplo mediante adsorción en adsorbentes sólidos tales como carbón activo, tamices moleculares o intercambiadores de iones, de la mezcla monomérica que contiene isobuteno.

Pueden hacerse reaccionar también mezclas monoméricas de isobuteno o de la mezcla de hidrocarburo que

contiene isobuteno con monómeros olefínicamente insaturados, que pueden copolimerizarse con isobuteno. Siempre que deban copolimerizarse mezclas monoméricas del isobuteno con comonómeros adecuados, la mezcla monomérica contiene preferentemente al menos el 5 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 10 % en peso y en particular al menos el 20 % en peso de isobuteno, y preferentemente como máximo el 95 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 90 % en peso y en particular como máximo el 80 % en peso de comonómeros.

Como monómeros copolimerizables se tienen en cuenta: compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y  $\alpha$ -metilestireno, alquilestirenos C1 a C4 tales como 2-, 3- y 4-metilestireno y 4-terc-butilestireno, haloestirenos tales como 2-, 3- o 4-cloroestireno así como isoolefinas con 5 a 10 átomos de carbono tales como 2-metilbuten-1,2-metilpenten-1,2-metilhexen-1, 2-etilpenten-1, 2-etilhexen-1 y 2-propilhepten-1. Como comonómeros se tienen en cuenta además olefinas que presentan un grupo sililo, tal como 1-trimetoxisilileteno, 1-(trimetoxisilil)propeno, 1-(trimetoxisilil)-2-metilpropen-2, 1-[tri(metoxietoxi)silil]-eteno, 1-[tri(metoxietoxi)silil]propeno, y 1-[tri(metoxietoxi)silil]-2-metilpropeno-2. Además se tienen en cuenta - en función de las condiciones de polimerización - como comonómeros también isopreno, 1-buteno y cis- y trans-2-buteno.

Si con el procedimiento se preparan copolímeros, el procedimiento puede configurarse de modo que se generen preferentemente polímeros estadísticos o preferentemente copolímeros de bloque. Para la preparación de copolímeros de bloque pueden alimentarse por ejemplo los distintos monómeros uno tras otro a la reacción de polimerización, teniendo lugar la adición del segundo comonómero en particular solo cuando el primer comonómero se ha polimerizado ya al menos en parte. De esta manera puede accederse tanto a copolímeros dibloque, tribloque como también de más bloques que, en función del orden de la adición de monómeros, presentan un bloque de uno u otro comonómero como bloque terminal. Los copolímeros de bloque se generan en algunos casos también cuando todos los comonómeros, si bien se alimentan al mismo tiempo a la reacción de polimerización, en cambio uno de los mismos polimeriza significativamente más rápido que el o los otros. Este es especialmente el caso cuando se copolimerizan isobuteno y un compuesto aromático de vinilo, en particular estireno, en el procedimiento. A este respecto, se generan preferentemente copolímeros de bloque con un bloque de poliestireno terminal. Esto puede atribuirse a que el compuesto aromático de vinilo, en especial estireno, polimeriza de manera significativamente más lenta que isobuteno.

La relación molar de olefina 1 : olefina 2 (con respecto a los dobles enlaces polimerizables) asciende por regla general a 0,1 : 0,9 a 0,95 : 0,05, preferentemente 0,2 : 0,8 a 0,9 : 0,1, de manera especialmente preferente 0,3 : 0,7 a 0,85 : 0,15, de manera muy especialmente preferente 0,4 : 0,6 a 0,8 : 0,2 y en particular 0,5 : 0,5 a 0,7 : 0,3.

#### Elementos constructivo de ácido carboxílico (m2)

El elemento constructivo de ácido carboxílico de acuerdo con la invención puede ser en particular un ácido policarboxílico etilénicamente insaturado, sobre todo un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> dado el caso sustituido o un derivado de un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> etilénicamente insaturado, dado el caso sustituido. Derivados son en particular ésteres de hidrocarbilo (parcial o totalmente esterificados), tales como por ejemplo ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o anhídridos.

Ejemplos no limitantes de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> etilénicamente insaturados, dado el caso sustituidos son ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, , ácido pent-2-enodioico, ácido hex-2-enodioico, ácido hex-3-enodioico, ácido 5-metilhex-2-enodioico, ácido 2,3-dimetilpent-2-enodioico, ácido 2-metilbut-2-enodioico, ácido 2-dodecilbut-2-enodioico y ácido 2-poliisobutilbut-2-enodioico; en particular ácido maleico, o derivados de ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> etilénicamente insaturado, por ejemplo del di- o preferentemente mono-éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y en particular anhídridos. Se prefieren anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido citracónico y de manera muy especialmente preferente se prefiere anhídrido de ácido maleico.

En particular han de mencionarse adicionalmente los ésteres de alquilo inferior totalmente esterificados, es decir sobre todo los ésteres de alquilo C<sub>1-4</sub> o C<sub>1-3</sub>, de los ácidos mencionados anteriormente, en particular del ácido maleico.

El elemento constructivo de ácido carboxílico de acuerdo con la invención puede ser también un ácido monocarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado, dado el caso sustituido. Sustituyentes adecuados son por ejemplo sustituyentes de alquilo inferior. Como Ejemplos pueden mencionarse ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus derivados. Derivados son en particular ésteres de hidrocarbilo tales como por ejemplo éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

A continuación de la copolimerización puede hidrolizarse el copolímero, siempre que presente restos de éster o anhídrido de ácido carboxílico, total o parcialmente para dar ácidos policarboxílicos. Dado el caso, el copolímero hidrolizado puede neutralizarse total o parcialmente con amoniaco u aminas orgánicas.

El copolímero puede contener uno, dos o más monómeros m2 distintos, pero en particular solo uno o dos monómeros m2 distintos.

En una forma de realización de la presente invención, la relación en moles de (m1) con respecto a (m2) se encuentra

en el intervalo de 0,8 : 1 a 2 : 1.

5 La producción de copolímeros empleados en el procedimiento que se describe en el presente documento es en sí conocida. Esta puede tener lugar por ejemplo mediante copolimerización por radicales de los comonómeros (m1) y (m2) a temperaturas en el intervalo de 50 a 250°C, preferentemente en el intervalo de 80 a 200°C. Los copolímeros empleados en el procedimiento pueden prepararse mediante copolimerización en sustancia o en disolución, ejemplo en una parafina líquida a temperatura ambiente.

Si se desea neutralizar al menos parcialmente, entonces puede hacerse reaccionar con agua por ejemplo a temperaturas en el intervalo de preferentemente 20 a 150°C. El intervalo de temperatura preferido para la hidrólisis asciende a de 60 a 100°C.

10 Preferentemente se hidroliza por completo o en más del 95 % en moles.

Ejemplos de copolímeros son copolímeros dado el caso hidrolizados de

- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,9 mol de diisobuteno
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 1 mol de diisobuteno
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,8 mol de  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>
- 15 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 1 mol de  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 1 mol de  $\alpha$ -C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 1 mol de  $\alpha$ -C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 1 mol de  $\alpha$ -C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido itacónico y 1 mol de  $\alpha$ -C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>
- 20 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 1 mol de olefina C<sub>20-24</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,1 mol de  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> y 0,9 mol de  $\alpha$ -C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,3 mol de  $\alpha$ -C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> y 0,7 mol de olefina C<sub>20-24</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,7 mol de  $\alpha$ -C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> y 0,3 mol de poliisobuteno con peso molecular M<sub>w</sub> aproximadamente 500 g/mol,
- 25 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,3 mol de  $\alpha$ -C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> y 0,7 mol de olefina C<sub>20-24</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,5 mol de  $\alpha$ -C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> y 0,5 mol de olefina C<sub>20-24</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,7 mol de  $\alpha$ -C<sub>18</sub>H<sub>36</sub> y 0,3 mol de olefina C<sub>20-24</sub>
- 1 mol de anhídrido de ácido maleico y 0,9 mol de olefina C<sub>20-24</sub> y 0,1 mol de poliisobuteno con peso molecular M<sub>w</sub> 500 g/mol.

30 A este respecto, los datos en moles representan en cada caso la relación en moles.

Otros ejemplos son terpolímeros, tales como por ejemplo

MSA: olefina 1 : olefina 2 con una relación en moles de 1 : 0,1 : 0,9 a 1 : 0,95 : 0,05, preferentemente con una relación en moles de 1 : 0,2 : 0,8 a 1 : 0,9 : 0,1, de manera especialmente preferente con una relación en moles de 1 : 0,3 : 0,7 a 1 : 0,85 : 0,15 y de manera muy especialmente preferente con una relación en moles de 1 : 0,4 : 0,6 a 1 : 0,8 : 0,2.

35

Los siguientes terpolímeros representan una forma de realización especialmente preferida:

- MSA : olefina 1 : olefina 2 con una relación en moles de 1 : 0,3 : 0,7.
- MSA : olefina 1 : olefina 2 con una relación en moles de 1 : 0,5 : 0,5.
- MSA : olefina 1 : olefina 2 con una relación en moles de 1 : 0,1 : 0,9.

40 Para llevar a cabo el procedimiento que se describe en el presente documento se emplea además al menos una parafina líquida a temperatura ambiente, también denominada aceite de parafina. Entre las parafinas líquidas a temperatura ambiente figuran en cada caso aceites de parafina en bruto líquidos a temperatura ambiente, refinados de gatsch, parafinas brutas desgrasadas, aceites de parafina semirrefinados o totalmente refinados y aceites de parafina blanqueados. Por parafinas se entienden en relación con la presente invención, hidrocarburos saturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o preferentemente acíclicos, individualmente o preferentemente como mezcla de varios hidrocarburos saturados. Las parafinas en relación con la presente invención están compuestas preferentemente de hidrocarburos saturados con 6 a 30 átomos de C

45

Otros disolventes adecuados son disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno o disolventes de la serie Solvesso.

50 En una forma de realización, la parafina líquida a temperatura ambiente tiene un amplio intervalo de ebullición de 150 a 230°C determinado a presión normal.

En otra forma de realización, los copolímeros no hidrolizados pueden hacerse reaccionar también con aminas primarias o secundarias o alcoholes para dar amidas o ésteres. Los productos así obtenidos pueden emplearse asimismo en el sentido de esta invención.

**A4) Compuestos de nitrógeno cuaternizables****A4.1) Aminas terciarias de fórmula (3)**

Aminas terciarias de la fórmula (3) son compuestos en sí conocidos, tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A-2 033 945.

- 5 El reactante de amina terciaria 3 porta preferentemente un segmento de fórmula  $NR_aR_b$  en la que uno de los restos presenta un grupo alquilo con 8 a 40 átomos de carbono y el otro un grupo alquilo con hasta 40, de manera especialmente preferente de 8 a 40 átomos de carbono. El resto  $R_c$  es a este respecto en particular un resto alquilo  $C_1-C_6$  de cadena corta, tal como un grupo metilo, etilo o propilo.  $R_a$  y  $R_b$  pueden ser de cadena lineal o ramificados, y / o pueden ser iguales o distintos. Por ejemplo,  $R_a$  y  $R_b$  pueden ser un grupo alquilo  $C_{12}-C_{24}$  de cadena lineal. Como alternativa, solo uno de los dos restos puede ser de cadena larga (por ejemplo con 8 a 40 átomos de carbono) y el otro puede representar un grupo metilo, etilo o propilo.

15 Convenientemente, el segmento  $NR_aR_b$  se deriva de una amina secundaria, tal como dioctadecilamina, dicocoamina, seboamina dihidrogenada y metilbehenilamina. Mezclas de amina, tal como pueden obtenerse a partir de materiales naturales, son asimismo adecuadas. Por ejemplo puede mencionarse una seboamina hidrogenada secundaria, derivándose los grupos alquilo de seboamina hidrogenada, y presentando aproximadamente el 4 % en peso de grupos alquilo  $C_{14}$ , el 31 % en peso de grupos alquilo  $C_{16}$  y el 59 % en peso de grupos alquilo  $C_{18}$ . Aminas terciarias correspondientes de fórmula 3 se comercializan por ejemplo por la empresa Akzo Nobel con el nombre Armeen® M2HT o Armeen® M2C.

20 El reactante de amina terciaria 3 puede formarse en cambio también de modo que los restos  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_c$  presenten restos alquilo de longitud de cadena igual o distintos en particular grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con 8 a 40 átomos de carbono.

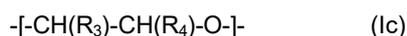
Otro ejemplos no limitantes de aminas adecuadas son:

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

**A4.2) Amina cuaternizable, sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;**

30 Compuestos de este tipo se describen por ejemplo en el documento WO2013/064689 de la solicitante, al que se hace referencia expresamente por el presente documento.

Las aminas sustituidas de este tipo tienen en particular al menos uno, en particular un sustituyente poliéter con unidades monoméricas de fórmula general Ic

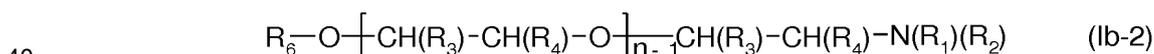
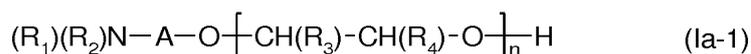


en la que

35  $R_3$  y  $R_4$  son iguales o distintos y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo.

La amina sustituida con poliéter puede presentar a este respecto un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 5000, en particular de 800 a 3000 o de 900 a 1500.

Las aminas cuaternizables, sustituidas con poliéter son en particular compuestos de nitrógeno de fórmula general Ia-1 o Ib-2



en la que

$R_1$  y  $R_2$  son iguales o distintos y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o  $R_1$  y  $R_2$  representan juntos alquileno, oxialquileno o aminoalquileno;

45  $R_3$  y  $R_4$  son iguales o distintos y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo;

$R_6$  representa alquilo, alquenilo, dado el caso un cicloalquilo mono- o poliinsaturado, arilo, en cada caso dado el caso sustituido, tal como por ejemplo con al menos un resto hidroxilo o resto alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo; A representa un resto alquileno de cadena lineal o ramificado, que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, tales como N, O y S; y n representa un valor entero de 1 a 50;

En particular han de mencionarse aquellos compuestos de nitrógeno de fórmulas Ia-1 y Ib-2, en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o distintos y representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxi-alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o amino-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman juntos un resto alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, oxialquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o aminoalquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son iguales o distintos y representan H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo;

5 R<sub>6</sub> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tal como por ejemplo alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub> o C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> o arilo o alquilarilo, donde alquilo representa en particular C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;

A representa un resto alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado, que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, tales como N, O y S; y

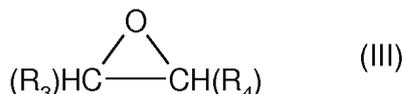
y n representa un valor entero de 1 a 30.

10 Además han de mencionarse especialmente productos de reacción de N,N-dimetiletanolamina y óxido de propileno tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1 del documento WO 2013/064689. Esta reacción puede llevarse a cabo también sin catalizar o con una amina (por ejemplo imidazol) como catalizador, tal como se describe por ejemplo en M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2005, ISBN 978-85957-501-7.

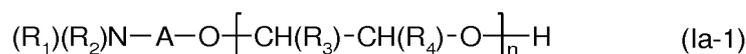
15 Los compuestos de nitrógeno de fórmula general Ia-1, pueden prepararse alcoxilándose un aminoalcohol de fórmula general II



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y A tienen los significados indicados anteriormente, con un epóxido de fórmula general III en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los significados indicados anteriormente,



20 obteniéndose una amina alcoxilada de fórmula,

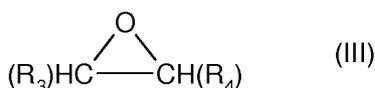


en la que R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>, A y n tienen los significados indicados anteriormente.

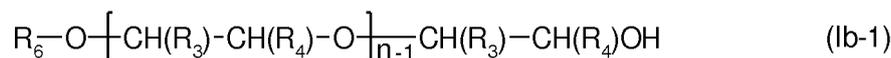
Los compuestos de nitrógeno de fórmula general Ia-2, pueden prepararse alcoxilándose un alcohol de fórmula general V

25  $R_6-OH \quad (V)$

en la que R<sub>6</sub> tiene los significados indicados anteriormente, con un epóxido de fórmula general III en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los significados indicados anteriormente,

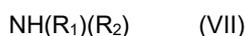


30 obteniéndose un poliéter de fórmula Ib-1;



en la que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>6</sub>, A y n tienen los significados indicados anteriormente y

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



35 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen los significados indicados anteriormente, obteniéndose una amina de fórmula Ib-2.

Compuestos de partida para la preparación de compuestos de nitrógeno cuaternizables, sustituidos con poliéter son por lo tanto:

40 1) alcoholes  
tales como por ejemplo de fórmula general V



en la que  $R_6$  representa alquilo, alquenido, dado el caso un cicloalquilo mono- o poliinsaturado, arilo, en cada caso dado el caso sustituido, tal como por ejemplo con al menos un resto hidroxilo o resto alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

5 y

2) Aminoalcoholes  
tales como por ejemplo de fórmula general II



en la que

10  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o distintos y representan alquilo, alquenido, hidroxialquilo, hidroxialquenido, aminoalquilo o aminoalquenido, o  $R_1$  y  $R_2$  representan juntos alquileno, oxialquileno o aminoalquileno; y A representa un resto alquileno o alquenido de cadena lineal o ramificado, que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, tales como N, O y S;

15 Como grupo adecuado adicional de aminoalcoholes cuaternizables han de mencionarse compuestos seleccionados entre mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario, cuaternizable y al menos un grupo hidroxilo, que puede enlazarse con un resto poliéter.

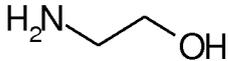
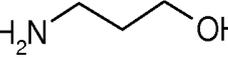
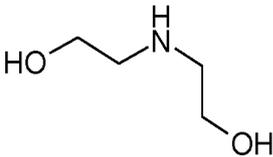
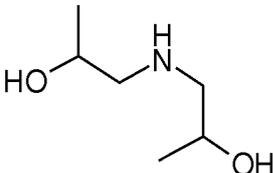
En particular, los compuestos de nitrógeno cuaternizables se seleccionan entre monoaminas primarias, secundarias y en particular terciarias, sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias y en particular terciarias, sustituidas con hidroxialquilo.

20 Ejemplos de "mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas son aquellas que están equipadas con al menos uno, tal como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes hidroxialquilo.

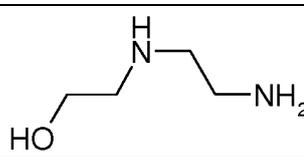
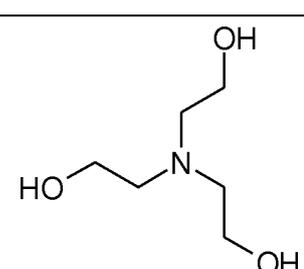
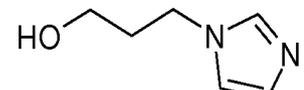
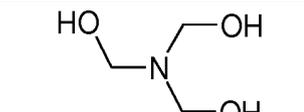
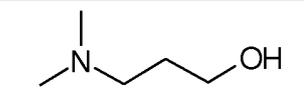
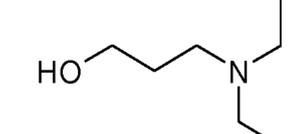
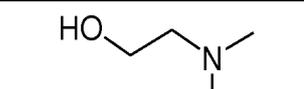
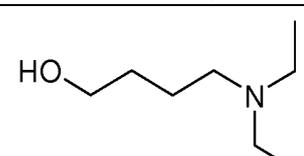
25 Como Ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, siendo los grupos hidroxialquilo iguales o distintos y estando definidas, además, tal como anteriormente. A este respecto,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

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

Cabe mencionar en particular los siguientes compuestos de nitrógeno cuaternizables:

NOMBRE	FÓRMULA
<b>Alcoholes con amina primaria y secundaria</b>	
etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
dietanolamina	
diisopropanolamina	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
<b>Alcoholes con amina primaria y secundaria</b>	
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
<b>Alcoholes con amina terciaria</b>	
trietanolamina, (2,2',2''-nitriolotrietanol)	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
tris(hidroximetil)amina	
3-dimetilamino-1-propanol	
3-dietilamino-1-propanol	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

Para la producción de los compuestos cuaternizables sustituidos con poliéter (Ia-1 y Ib-1) puede procederse tal como sigue:

a1) Partiendo de aminoalcoholes de fórmula II:

- 5 Los aminoalcoholes de fórmula general II pueden alcoxilarse en principio de manera conocida, obteniéndose aminas alcoxiladas de fórmula general Ia-1.

La realización de alcoxilaciones es en principio conocida para el experto en la materia. Asimismo, es conocido para el experto en la materia que mediante las condiciones de reacción, en particular la elección del catalizador, puede influirse en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos.

- 10 Para la alcoxilación se emplean óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno. Se prefieren en cada caso los óxidos de 1,2-alquileo.

En el caso de la alcoxilación puede tratarse de una alcoxilación catalizada con base. Para ello pueden mezclarse los

aminoalcoholes (II) en un reactor de presión con hidróxidos de metal alcalino, preferentemente hidróxido de potasio o con alcoholatos de metal alcalino tales como por ejemplo metilato de sodio. Mediante la presión reducida (por ejemplo <100 mbar) y/o el aumento de la temperatura (de 30 a 150°C) puede extraerse también el agua presente en la mezcla. El alcohol se encuentra después como el alcoholato correspondiente. A continuación se inertiza con gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y se añade(n) por etapas el/los óxido(s) de alquileo a temperaturas de 60 a 180°C hasta una presión de como máximo 10 bar. Al final de la reacción puede neutralizarse el catalizador mediante adición de ácido (por ejemplo ácido acético o ácido fosfórico) y puede, en caso necesario, separarse por filtración. El catalizador básico puede neutralizarse también mediante adición de silicatos de Mg comercialmente disponibles, que a continuación se separan por filtración. Opcionalmente, la alcoxilación puede llevarse a cabo también en presencia de un disolvente. Este puede ser por ejemplo tolueno, xileno, dimetilformamida o carbonato de etileno.

La alcoxilación de los aminoalcoholes puede efectuarse también por medio de otros procedimientos, por ejemplo mediante alcoxilación catalizada con ácido. Además pueden emplearse por ejemplo hidróxidos dobles tal como se describen en el documento DE 43 25 237 A1, o se pueden usarse catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Los catalizadores de DMC adecuados se divulgan por ejemplo en el documento DE 102 43 361 A1, en particular los párrafos [0029] a [0041] así como la bibliografía citada en ese documento. Por ejemplo, pueden emplearse catalizadores del tipo Zn-Co. Para llevar a cabo la reacción puede mezclarse el aminoalcohol con el catalizador, deshidratarse la mezcla tal como se describe anteriormente y hacerla reaccionar con los óxidos de alquileo tal como se describe. Habitualmente no se emplean más de como 1000 ppm de catalizador con respecto a la mezcla, y el catalizador puede permanecer en el producto debido a esta baja cantidad. La cantidad de catalizador puede ser por regla general menor que 1000 ppm, por ejemplo 250 ppm y menor.

La alcoxilación puede efectuarse como alternativa también mediante reacción de los compuestos (IV) y (V) con carbonatos cíclicos tales como por ejemplo carbonato de etileno.

a2) Partiendo de alcanoles de fórmula V:

Tal como se describe en la sección a1) anterior para aminoalcoholes (II) pueden alcoxilarse de manera análoga también alcanoles  $R_6OH$  de manera en principio conocida para dar poliéteres (Ib-1). Los poliésteres así obtenidos pueden hacerse reaccionar a continuación mediante aminación reductora con amoníaco, aminas primarias o aminas secundarias (VII) según procedimientos habituales en procedimientos continuos o discontinuos con el uso de catalizadores de hidrogenación o aminación habituales para ello tales como por ejemplo aquellos que contienen constituyentes catalíticamente activos a base de los elementos Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn, Ag, Au, Os, Ir, Cr, Mo, W o combinaciones de estos elementos entre sí, en cantidades habituales para dar las polieteraminas correspondientes (Ib-2). La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o a altas viscosidades de poliéter en presencia de un disolvente, preferentemente en presencia de compuestos alifáticos ramificados tales como por ejemplo isododecano. El componente de amina (VII) se emplea a este respecto en general en exceso, por ejemplo en un exceso de 2 a 100 veces, preferentemente un exceso de 10 a 80 veces. La reacción se lleva a cabo a presiones de 10 a 600 bar a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos a 10 horas. Después del enfriamiento se separa por filtración el catalizador, se evapora el componente de amina excesivo (VII) y se destila el agua de reacción de manera azeotrópica o bajo una ligera corriente de nitrógeno.

Si la polieteramina resultante (Ib-2) presentar funcionalidades amina primarias o secundarias ( $R_1$  y/o  $R_2$  iguales a H), esta puede convertirse a continuación en una polieteramina con función amina terciaria ( $R_1$  y  $R_2$  distintos de H). La alquilación puede tener lugar de manera en principio conocida mediante reacción con agentes de alquilación. Son adecuados en principio agentes de alquilación tales como por ejemplo haluros de alquilo, haluros de alquilarilo, sulfatos de dialquilo, óxidos de alquileo dado el caso en combinación con ácido; ésteres de ácido carboxílico alifáticos o aromáticos, tales como en particular carboxilatos de dialquilo; alcanolatos; ésteres de ácido carboxílico cíclicos no aromáticos o aromáticos; carbonatos de dialquilo; y mezclas de los mismos. Las reacciones para dar la polieteramina terciaria pueden tener lugar también mediante aminación reductora mediante reacción con un compuesto carbonílico tal como por ejemplo formaldehído en presencia de un agente reductor. Agentes reductores adecuados son ácido fórmico o hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo u homogéneo adecuado. Las reacciones pueden llevarse a cabo sin disolvente o en presencia de disolventes. Disolventes adecuados son por ejemplo  $H_2O$ , alcanoles tales como metanol o etanol, o 2-etilhexanol, disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno o mezclas de disolvente de la serie Solvesso, o disolventes alifáticos, en particular mezclas de disolventes alifáticos ramificados. Las reacciones se llevan a cabo a temperaturas de 10°C a 300°C a presiones de 1 a 600 bar a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos a 10 h. El agente reductor se emplea a este respecto al menos de manera estequiométrica, preferentemente en exceso, en particular en un exceso de 2 a 10 veces.

El producto de reacción así formado (polieteramina Ib-1 o Ib-2) puede purificarse teóricamente de manera adicional o eliminarse el disolvente. Pero habitualmente esto no es necesario de forma obligada, de tal manera que se puede pasar el producto de reacción sin purificación adicional a la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

#### **A4.3) Aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo de nitrógeno terciario, cuaternizable**

Además como compuestos de nitrógeno cuaternizables son adecuadas aminas sustituidas con polialqueno con al

menos un grupo de nitrógeno terciario. Este grupo de compuestos es asimismo conocido y se describe por ejemplo en el documento WO 2008/060888 o US 2008/0113890 y el estado de la técnica adicional mencionado en los mismos, al que se hace referencia expresamente por el presente documento.

5 Las aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo amino terciario pueden derivarse de un polímero de olefina y una amina tal como amoniaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de los mismos. Estos pueden producirse mediante una pluralidad de procedimientos, tales como por ejemplo los siguientes procedimientos expuestos a modo de ejemplo a continuación:

10 un procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno, comprende la reacción de un polímero de olefina halogenado con una amina, tal como se describe en las patentes de los Estados Unidos 3.275.554, 3.438.757, 3.454.555, 3.565.804, 3.755.433 y 3.822.289.

Otro procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno comprende la reacción de una olefina hidroformilada con una poliamina e hidrogenación del producto de reacción, tal como se describe en los documentos US 5.567.845 y 5.496.383

15 Otro procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno comprende la conversión de un polialqueno con ayuda de un reactivo de epoxidación convencional con o sin catalizador, en el epóxido correspondiente y la reacción del epóxido para dar la amina sustituida con polialqueno mediante reacción con amoniaco o una amina en las condiciones de la aminación reductora, tal como se describe en el documento US 5,350,429.

20 Otro procedimiento para la producción de aminas sustituidas con polialqueno comprende la hidrogenación de un  $\beta$ -aminonitrilo, que se preparó mediante reacción de una amina con un nitrilo, tal como se describe en el documento US 5.492.641.

Otro procedimiento para la producción de una amina sustituida con polialqueno comprende la hidroformilación de un polibuteno o poliisobutileno con un catalizador, tal como rodio o cobalto, en presencia de CO e hidrógeno a presiones y temperaturas elevadas, tal como se describe en el documento US 4.832.702.

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

30 Interpolímeros son aquellos en los que dos o más monómeros de olefina se interpolimerizan según procedimientos convencionales conocidos, produciéndose polialquenos con unidades dentro de su estructura, que se derivan de cada uno de los dos o más monómeros de olefina.

Por lo tanto, los "interpolímeros" comprenden copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros.

"Polialquenos", de los que se derivan las aminas sustituidas con polialqueno, se denominan convencionalmente con frecuencia también "poliolefinas".

35 Los monómeros de olefina, de los que se derivan los polímeros de olefina, son monómeros de olefina polimerizables, que presentan uno o varios grupos etilénicamente insaturados (es decir  $>C=C<$ ), es decir, son monómeros monoolefínicos, tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno (2-metil-1-buteno), 1-octeno o monómeros poliolefínicos (habitualmente monómeros diolefinicos) tales como 1,3-butadieno e isopreno.

40 Los monómeros de olefina son habitualmente olefinas terminales polimerizables, es decir, olefinas, que presentan en su estructura el grupo  $>C=CH_2$ . En cambio, pueden emplearse también monómeros de olefina interiores polimerizables, que se caracterizan por grupos de fórmula  $>C-C=C-C<$

45 Ejemplos específicos de monómeros de olefina terminales e interiores, que pueden usarse, para producir los polialquenos según procedimientos convencionales, son: etileno, propileno, los butenos (butileno), en particular 1-buteno, 2-buteno e isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-penteno, tetrámero de propileno, diisobutileno, trímero de isobutileno, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 2-metil-5-propil-1-hexeno, 3-penteno, 4-octeno y 3,3-dimetil-1-penteno.

50 En otra forma de realización, el polímero de olefina puede producirse mediante polimerización de una corriente de refinera  $C_4$  con un contenido en buteno de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 75 por ciento en peso y un contenido en isobuteno de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 por ciento en peso en presencia de un catalizador de ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos contienen habitualmente principalmente (más de aproximadamente el 80% de todas las unidades de repetición) de unidades de repetición de isobuteno del tipo  $(-CH_2-C(CH_3)_2-)$

En otra forma de realización, el sustituyente de polialqueno de la amina sustituida con polialqueno se deriva de un

poliisobutileno.

En otra forma de realización, las aminas, que pueden usarse para formar la amina sustituida con polialqueno, comprenden amoniaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de los mismos, inclusive mezclas de distintas monoaminas, mezclas de distintas poliaminas y mezclas de monoaminas y poliaminas (las diaminas). Las aminas comprenden aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas. Las monoaminas y poliaminas se caracterizan por la presencia en su estructura de al menos un grupo HN <- . Las aminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas.

Las monoaminas están sustituidas en general con un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarburo pueden ser en particular alifáticos y libres de grupos acetilénicamente insaturados y presentar de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En particular pueden mencionarse restos hidrocarburo alifáticos saturados con 1 a 30 átomos de carbono.

En otra forma de realización, las monoaminas pueden presentar la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en la que  $\text{R}_1$  es un grupo hidrocarburo con hasta 30 átomos de carbono y  $\text{R}_2$  hidrógeno o un grupo hidrocarburo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas adecuadas son metilamina, etilamina, dietilamina, 2-etilhexilamina, di-(2-etilhexil)-amina, n-butilamina, di-n-butilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metil-laurilaminas y oleilamina.

Monoaminas aromáticas son aquellas monoaminas, en las que un átomo de carbono de la estructura de anillo aromática está unido directamente al átomo de nitrógeno de amina. El anillo aromático será habitualmente un anillo aromático mononuclear (es decir derivado de benceno), pero puede presentar también anillos aromáticos condensados, y en particular aquellos derivados de naftaleno. Ejemplos de monoaminas aromáticas son anilina, di(para-metilfenil)amina, naftilamina, N-(n-butil)anilina. Ejemplos de monoaminas aromáticas sustituidas de manera alifática, sustituidas de manera cicloalifática y sustituidas de manera heterocíclica son: para-dodecilanilina, naftilamina sustituida con ciclohexilo y anilina sustituida con tienilo.

Las hidroxiaminas son asimismo monoaminas adecuadas. Compuestos de este tipo son los análogos sustituidos con hidroxihidrocarburo de las monoaminas mencionadas anteriormente.

En una forma de realización son hidroxi-monoaminas aquellas de fórmula  $\text{HNR}_3\text{R}_4$ , en la que  $\text{R}_3$  representa un grupo alquilo hidroxisustituido con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y en una forma de realización presenta hasta 10 átomos de carbono; y  $\text{R}_4$  representa un grupo alquilo hidroxisustituido con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrógeno o un grupo hidrocarburo con hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas hidroxisustituidos comprenden: etanolamina, di-3-propanolamina, 4-hidroxibutilamina, dietanolamina y N-metil-2-hidroxipropilamina.

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

Las alquilenpoliaminas comprenden aquellas de la siguiente fórmula



en la que n se encuentra en el intervalo de 1 a aproximadamente 10 y por ejemplo en el intervalo de 2 a aproximadamente 7, o de 2 a aproximadamente 5, y el grupo "alquilen" presenta de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como por ejemplo de 2 a aproximadamente 6, o de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono;

los restos  $\text{R}^5$  independientemente entre sí representan hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido con hidroxilo o amina de en cada caso hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Típicamente  $\text{R}^5$  significa H o alquilo inferior (un grupo alquilo con 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono), en particular H. Las alquilenpoliaminas de este tipo comprenden: metilpoliaminas, etilpoliaminas, butilpoliaminas, propilpoliaminas, pentilpoliaminas, hexilpoliaminas y heptilpoliaminas. Los homólogos superiores de aminas de este tipo y piperazinas sustituidas con aminoalquilo relacionadas están asimismo incluidas.

Alquilenpoliaminas específicas para la producción de las aminas sustituidas con polialqueno son las siguientes: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, trimetilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di(heptametileno) triamina, tripropilentetramina, pentaetilenhexamina, di(trimetilen-triamina), N-(2-aminoetil)piperazina y 1,4-bis-(2-aminoetil)piperazina.

etilpoliaminas, tal como los mencionados anteriormente, son especialmente adecuados por motivos de costes y efectividad. Poliaminas de este tipo se describen en detalle en el capítulo "Diamine und höhere Amine" en Encyclopedia of Chemical Technology, segunda edición, Kirk - Othmer, volumen 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, sección de John Wiley & Sons, 1965. Los compuestos de este tipo se preparan de la manera más cómoda mediante la reacción de un cloruro de alquilen amoniaco o mediante reacción de una etilenimina con un

reactivo de apertura de anillo tal como amoniaco. Estas reacciones llevan a la producción de mezclas complejas de alquilenpoliaminas, inclusive productos de condensación cíclicos tales como piperazinas.

Otros tipos adecuados de mezclas de poliamina son los productos formados mediante arrastre de las mezclas de poliamina que se han descrito anteriormente como residuo y denominadas con frecuencia "cola de poliamina". En general son productos de cola de alquilenpoliamina aquellos que contienen menos de dos, habitualmente menos del 1 % en peso de material que bulle por debajo de aproximadamente 200 °C. Un ejemplo típico de colas de etilenpoliamina de este tipo son productos denominados con "E-100" de Dow Chemical Company en Freeport, Texas. Estas colas de alquilenpoliamina comprenden productos de condensación cíclicos tales como piperazina y análogos superiores de dietilentriamina, trietilenetetriaminas y similares.

Las poliaminas que contienen grupos hidroxilo comprenden: hidroxialquilalquilenpoliaminas con uno o varios sustituyentes hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno. Las poliaminas de este tipo pueden prepararse mediante reacción de las alquilenpoliaminas descritas anteriormente con uno o varios óxidos de alquileo (por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno). Productos de reacción de óxido de alquileo-alcanolamina similares pueden ser también por ejemplo los productos de la reacción de alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias con etileno, propileno o epóxidos superiores en una relación en moles de 1:1 a 1:2. Las relaciones de reactantes y temperaturas para llevar a cabo reacciones de este tipo son conocidas por el experto en la materia.

En otra forma de realización, la alquilenpoliamina sustituida con hidroxialquilo, puede ser un compuesto en el que el grupo hidroxialquilo es un grupo hidroxialquilo inferior, es decir presenta menos de ocho átomos de carbono. Ejemplos de poliaminas sustituidas con hidroxialquilo de este tipo comprenden N-(2-hidroxi-etil)etilendiamina (también conocida como 2 - (2-aminoetilamino) etanol), N, N-bis (2-hidroxi-etil) etilendiamina, 1 - (2 - hidroxi-etil) piperazina, dietilentriamina sustituida con monohidroxipropilo, tetraetilenpentamina sustituida con dihidroxipropilo y N-(3-hidroxi-butil) tetraetilendiamina.

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

mono- y poliaminas heterocíclicas pueden comprender: aziridinas, azetidinas, azolidinas, piridinas, pirroles, indoles, piperidinas, imidazoles, piperazinas, isoindoles, purinas, morfollinas, tiomorfollinas, N-aminoalquil morfollinas, N-aminoalquiltiomorfollinas, N-aminoalquiltiperazinas, N, N'-diamino-alquiltiperazinas, azepinas, azocinas, azoninas, azecinas y tetra-, di-y perhidroderivados de cada uno de los compuestos anteriores y mezclas de dos o varias de estas aminas heterocíclicas. Aminas heterocíclicas típicas son aminas heterocíclicas de 5 y 6 miembros saturadas, que solo presentan nitrógeno, oxígeno y / o azufre en el heterociclo, en particular piperidinas, piperazinas, tiomorfollinas, morfollinas, pirrolidinas y similares. Piperidina, piperidinas sustituidas con aminoalquilo, piperazina, piperazinas sustituidas con aminoalquilo, morfollina, morfollinas sustituidas con aminoalquilo, pirrolidina y pirrolidinas sustituidas de aminoalquilo son especialmente preferidas. Habitualmente los sustituyentes de aminoalquilo están unidos a un átomo de nitrógeno que es parte del heterociclo

Ejemplos especiales de tales aminas heterocíclicas comprenden N-aminopropilmorfollina, N-aminoetilpiperazina y N, N'-diaminoetilpiperazina. Las poliaminas hidroxil-heterocíclicas son también adecuadas. Los ejemplos comprenden: N-(2-hidroxi-etil) ciclohexilamina, 3-hidroxiciclo-pentilamina, parahidroxi-anilina y N-hidroxi-etiltiperazina.

Ejemplos de aminas sustituidas con polialqueno son los siguientes: poli (propileno) amina, poli (buteno)-amina, N, N-dimetilpoliisobutilenaminas; polibutenmorfollinas N-, N-poli (buteno)-etilendiamina, N-poli (propileno) trimetilendiamina, N-poli (buteno), dietilentriamina, N', N'-poli (buteno) tetraetilenpentamina y N,N-dimetil-N'poli (propileno)-1,3-propilendiamina.

El peso molecular promedio en número de aminas sustituidas con polialqueno de este tipo asciende aproximadamente a de 500 a aproximadamente 5000, tal como por ejemplo de 1000 a aproximadamente 1500 o de aproximadamente 500 a aproximadamente 3000.

Cada una de las aminas sustituidas con polialqueno mencionadas anteriormente, que son aminas secundarias o primarias, pueden alquilarse para dar aminas terciarias con agentes de alquilación, que son conocidos también como agentes de cuaternización, tales como sulfatos de dialquilo, haluros de alquilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; Epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido y mezclas de los mismos. Cuando se usan determinados agentes de cuaternización, tales como haluros de alquilo o sulfatos de dialquilo, entonces puede ser necesario, proporcionar una base o agente básico, tal como carbonato de sodio o hidróxido de sodio, para dar como resultado la forma de amina terciaria libre. Las aminas primarias requieren dos equivalentes de agente de alquilación y dos equivalentes de base, para obtener una amina terciaria. En otra forma de realización, la alquilación de aminas primarias puede llevarse a cabo con frecuencia en cuatro etapas sucesivas, en primer lugar un tratamiento con el agente de alquilación y un segundo tratamiento con una base y entonces repetir las dos etapas. En otra forma de realización, la alquilación de una amina primaria tendrá lugar en una etapa, por ejemplo con el uso de dos moles de haluro de alquilo en presencia de un exceso de base heterogénea, tal como carbonato de sodio. La poliamina puede estar alquilada de manera en sí conocida de manera exhaustiva o parcialmente.

En otra forma de realización, la alquilación de aminas primarias y aminas secundarias para dar aminas terciarias

puede tener lugar con epóxidos. A diferencia de los haluros de alquilo, en el caso del uso de un epóxido no es necesario ningún tratamiento con base para obtener la amina libre. Típicamente, en la alquilación de aminas con epóxidos se emplea al menos un mol de epóxido para cada átomo de hidrógeno en la amina. En la alquilación para dar la amina terciaria con un epóxido no son necesarios ni ácido ni base adicionales.

- 5 Además es manera especialmente preferente, poliisobutendimetilamina puede obtenerse mediante hidroformilación de poliisobuteno (Mn 1000) y posterior aminación reductora con dimetilamina, véase el Ejemplo B del documento WO 2008/060888.

**A4.4) Productos de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y que contiene adicionalmente al menos un grupo amino cuaternizable**

10 Compuestos de este tipo se describen por ejemplo en el documento WO2013/000997 de la solicitante, al que se hace referencia expresamente por el presente documento.

Como compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo o agentes de acilación sustituidos con hidrocarbilo adecuados han de mencionarse:

15 Los compuestos de ácido policarboxílico empleados son ácidos carboxílicos alifáticos di- o polivalentes (tal como por ejemplo tri- o tetravalentes), en particular ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos, así como análogos de los mismos, tales como anhídridos o ésteres de alquilo inferior (parcial o completamente esterificados), y dado el caso sustituidos con uno o varios (tal como por ejemplo 2 o 3), en particular un resto alquilo de cadena larga y/o un resto hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular un resto polialquileno. Ejemplos son ácidos policarboxílicos C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>, tales como los  
20 ácidos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico, y sus análogos ramificados; así como el ácido tricarboxílico ácido cítrico; así como anhídridos o ésteres de alquilo inferior de los mismos. Los compuestos de ácido policarboxílico pueden generarse también a partir de los ácidos monoinsaturados correspondientes y adición de al menos un resto alquilo de cadena larga y/o resto hidrocarbilo de alto peso molecular. Ejemplos de ácidos monoinsaturados adecuados son ácido  
25 fumárico, ácido maleico, ácido itacónico.

El resto hidrocarbilo “de cadena larga” o “de alto peso molecular” hidrófobo, que procura la solubilidad suficiente del producto cuaternizado en el carburante, tiene un peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) de 85 a 20.000, tal como por ejemplo de 113 a 10.000, o de 200 a 10.000 o de 350 a 5.000, tal como por ejemplo de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500, o de 800 a 1.500. Como restos hidrocarbilo hidrófobos típicos cabe mencionar restos  
30 polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, por ejemplo con un peso molecular promedio número M<sub>n</sub> de 3.500 a 5.000, de 350 a 3.000, de 500 a 2.500, de 700 a 2.500 y de 800 a 1.500.

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

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

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

- a) Mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino cuaternizado (por ejemplo colina) o cuaternizable, primario, secundario o terciario,
- b) Poliaminas aromáticas o no aromáticas, heterocíclicas, cíclicas, de cadena lineal o ramificadas con al menos un grupo amino (reactivo con anhídrido) primario o secundario y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado o cuaternizable;
- 45 c) Piperazinas.

En particular los compuestos de nitrógeno cuaternizables están seleccionados entre

- d) Monoaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo.
- 50 e) Diaminas alifáticas de cadena lineal o ramificadas con dos grupos amino primarios; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno terciario; di- o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno cuaternario; diaminas carbocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; poliaminas heterocíclicas aromáticas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino  
55 primario y uno terciario;

Son ejemplos de “mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo” adecuadas aquellas que están dotadas de al

menos un sustituyente hidroxialquilo, tal como, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

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

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

Son "diaminas" adecuadas alquilendiaminas, así como los análogos sustituidos con N-alquilo de las mismas, tales como alquilendiaminas N-monoalquiladas y las alquilendiaminas N,N- o N,N'-dialquiladas. Alquileo se refiere en particular a alquileo C<sub>1-7</sub> o C<sub>1-4</sub> de cadena lineal o ramificado, tal como se ha definido anteriormente. Alquilo se refiere en particular a alquilo C<sub>1-4</sub> de acuerdo con la anterior definición. Son ejemplos en particular etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina e isómeros de la misma, pentandiamina e isómeros de la misma, hexandiamina e isómeros de la misma, heptandiamina e isómeros de la misma, así como derivados alquilados C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como, por ejemplo, metilados una o varias veces, tal como, por ejemplo, una o dos veces, de los compuestos de diamina que se han mencionado anteriormente, tales como 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA), N,N-dietilaminopropilamina, y N,N-dimetilaminoetilamina.

Son "poliaminas" de cadena lineal adecuadas, por ejemplo, dialquilentriamina, trialquilentetramina, tetraalquilenpentamina, pentaalquilenhexamina, así como los análogos sustituidos con N-alquilo de las mismas, tales como alquilenpoliaminas N-monoalquiladas y N,N- o N,N'-dialquiladas. Alquileo se refiere en particular a alquileo C<sub>1-7</sub> o C<sub>1-4</sub> de cadena lineal o ramificado, tal como se ha definido anteriormente. Alquilo se refiere en particular a alquilo C<sub>1-4</sub> de acuerdo con la anterior definición.

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

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

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

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

Son "heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario" por ejemplo, los N-heterociclos que se han mencionado anteriormente, que están aminoalquilados en al menos un átomo de N del anillo, y que portan en particular un grupo amino-alquilo C<sub>1-4</sub>.

Son "heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino terciario y un grupo hidroxialquilo" por ejemplo los N-heterociclos que se han mencionado anteriormente, que están hidroxialquilados en al menos un átomo de N del anillo, y que portan en particular un grupo hidroxialquilo C<sub>1-4</sub>.

ES 2 689 347 T3

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

Grupo 1:

NOMBRE	FÓRMULA
<b><i>Diaminas con segundo átomo de N primario</i></b>	
etilendiamina	
1,2-propilendiamina	
1,3-propilendiamina	
butilendiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
1,5-pentilendiamina	
pentandiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
hexanodiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
heptanodiaminas isoméricas, tales como por ejemplo	
<b><i>Di- y poliaminas con segundo átomo de N secundario</i></b>	
dietilentriamina (DETA)	
dipropilentiamina (DPTA), 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina)	
trietilentetramina (TETA)	
tetraetilenpentamina (TEPA)	
pentaetilenhexamina	
N-metil-3-amino-1-propilamina	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
<b>Diaminas con segundo átomo de N primario</b>	
bishexametilentriamina	
<b>Compuestos aromáticos</b>	
diaminobencenos, tales como por ejemplo	
NOMBRE	FÓRMULA
diaminopiridinas, tales como por ejemplo	

Grupo 2:

NOMBRE	FÓRMULA
<b>Heterociclos</b>	
1-(3-aminopropil)imidazol	
4-(3-aminopropil)-morfolina	
1-(2-aminoetil)piperidina	
2-(1-piperazinil)etilamina (AEP)	
N-metilpiperazina	
<b>Aminas con segundo átomo de N terciario</b>	
3,3-diamino-N-metildipropilamina	

(continuación)

NOMBRE	FÓRMULA
<b>Aminas con segundo átomo de N terciario</b>	
3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA)	
N,N-dietilaminopropilamina	
N,N-dimetilaminoetilamina	

Grupo 3:

NOMBRE	FÓRMULA
<b>Alcoholes con amina primaria y secundaria</b>	
etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
dietanolamina	
diisopropanolamina	
N-(2-hidroxietil)etilendiamina	
<b>Alcoholes con amina terciaria</b>	
trietanolamina, (2,2',2''-nitrilotrietanol)	

NOMBRE	FÓRMULA
<b>Alcoholes con amina terciaria</b>	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
tris(hidroximetil)amina	
3-dimetilamino-1-propanol	
NOMBRE	FÓRMULA
3-dietilamino-1-propanol	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

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

En particular se puede realizar la reacción también a mayores temperaturas que favorecen una condensación, por ejemplo en el intervalo o de 90 a 100 °C o de 100 a 170 °C. A este respecto, la duración de la reacción se puede encontrar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas tal como por ejemplo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas. La reacción se puede realizar a este respecto a una presión de aproximadamente 0,1 a 2 atm, en particular, no obstante, a aproximadamente presión normal.

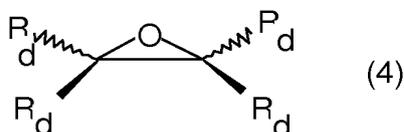
Los reactantes se disponen en particular en cantidades aproximadamente equimolares, dado el caso es deseable un reducido exceso molar por ejemplo de 0,05 a 0,5 veces, tal como por ejemplo de 0,1 a 0,3 veces, del compuesto de ácido policarboxílico. En caso necesario se pueden disponer los reactantes en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

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

Ha de mencionarse especialmente el producto de condensación de anhídrido de ácido poliisobutilensuccínico (Glissopal® SA de la empresa BASF producido a partir de poliisobuteno (Mn 1000) y anhídrido de ácido maleico de manera conocida) y N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (CAS 109-55-7), véase el ejemplo de preparación 1 del documento WO 2013/000997.

**A5) Epóxidos de fórmula (4):**

Tiene lugar la cuaternización del al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable con al menos un agente de cuaternización seleccionado de epóxidos, en particular epóxidos de hidrocarbilo.



5 Donde los restos  $R_d$  contenidos en la misma son restos iguales o distintos y representan H o representan un resto hidrocarbilo, presentando el resto hidrocarbilo al menos 1 a 10 átomos de carbono. En particular estos son restos alifáticos o aromáticos, tales como por ejemplo restos alquilo  $C_{1-10}$  lineales o ramificados o restos aromáticos, tales como fenilo o alquil  $C_{1-4}$ -fenilo.

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

**A6) Producción de aditivos:**

## a) Cuaternización

La cuaternización se lleva a cabo de manera en sí conocida

20 Para llevar a cabo la cuaternización se mezcla la amina terciaria con al menos un compuesto de fórmula 2 anterior, en particular en las cantidades estequiométricas necesarias, para alcanzar la cuaternización deseada. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario puede emplearse por ejemplo de 0,1 a 5,0, o de 0,2 a 3,0, o de 0,5 a 2,5 equivalentes de agente de cuaternización. En particular se emplean en cambio aproximadamente de 1 a 2 equivalentes de agente de cuaternización en relación con la amina terciaria para cuaternizar por completo el grupo amino terciario

25 Es en este caso se trabaja típicamente a temperaturas en el intervalo de 50 a 180 °C, tal como, por ejemplo, de 90 a 160 °C o de 100 a 140 °C. A este respecto, la duración de la reacción se puede encontrar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 24 horas. La reacción se puede realizar a este respecto a aproximadamente 0,1 a 20 bar, tal como por ejemplo de 1 a 10 o de 1,5 a 3 bar de presión, en particular, no obstante, a aproximadamente presión normal.

En caso necesario se pueden disponer los reactantes en un disolvente alifático o aromático orgánico adecuado o en una mezcla de los mismos para la cuaternización. Son ejemplos típicos por ejemplo disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno o etilhexanol. En cambio, la cuaternización se puede llevar a cabo también en ausencia de un disolvente.

35 Para la realización de la cuaternización puede ser apropiada la adición de cantidades catalíticamente eficaces de un ácido. A este respecto se prefieren ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como por ejemplo ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{18}$  tales como en particular ácido láurico, ácido isononanoico o ácido 3,5,5-trimetilhexanoico o ácido neodecanoico, pero también ácidos dicarboxílicos alifáticos o ácidos carboxílicos alifáticos superiores con un número de átomos de C en el intervalo indicado anteriormente. La cuaternización se puede llevar a cabo también en presencia de un ácido de Lewis. La cuaternización se puede llevar a cabo, no obstante, también en ausencia de cualquier tipo de ácido.

## b) Transesterificación

45 Las condiciones adecuadas son conocidas en general y se describen por ejemplo en libros de texto convencionales de Química Orgánica, tal como por ejemplo Vollhardt, Organische Chemie, Wiley Verlag, Morrison Boyd, Lehrbuch der organischen Chemie VCh, Otera, Esterification, Wiley Verlag.

## c) Amidación

Las condiciones adecuadas son conocidas en general y se describen por ejemplo en libros de texto convencionales de Química Orgánica, tal como por ejemplo Vollhardt, Organische Chemie, Wiley Verlag, Morrison Boyd, Lehrbuch der organischen Chemie, VCh.

## d) Tratamiento de la mezcla de reacción

En teoría, el producto final de reacción formado de este modo se puede continuar purificando o se puede retirar el disolvente. Dado el caso, puede eliminarse el reactivo en exceso, tal como por ejemplo epóxido, amina y/o alcohol en exceso. Esto puede suceder por ejemplo mediante introducción de nitrógeno a presión normal o a presión reducida. Para mejorar la procesabilidad adicional de los productos, puede añadirse también después de la reacción disolvente, tal como por ejemplo disolvente de la serie Solvesso, 2-etilhexanol, o esencialmente disolventes alifáticos. Pero habitualmente esto no es necesario de forma obligada, de tal manera que el producto de reacción se puede emplear sin purificación adicional como aditivo, dado el caso después de mezclarse con componentes de aditivo adicionales (véase a continuación).

10 **B1) Combinaciones de aditivos**

En una forma de realización preferida, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento WO 2012/004300, en el mismo preferentemente página 5, línea 18 a página 33, línea 5, de manera especialmente preferente del ejemplo de preparación 1, lo que es expresamente parte de la presente divulgación por la presente en cada caso por referencia .

15 En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en la solicitud internacional no publicada con el número de registro PCT/EP2014/061834 y la fecha de presentación 6 de junio de 2014, en el mismo preferentemente página 5, línea 21 a página 47, línea 34, de manera especialmente preferente de los ejemplos de preparación 1 a 17.

20 En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento WO 11/95819 A1, en el mismo preferentemente página 4, línea 5 a página 13, línea 26, de manera especialmente preferente ejemplo de preparación 2.

25 En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento WO 11/110860 A1, en el mismo preferentemente página 4, línea 7 a página 16, línea 26, de manera especialmente preferente de los ejemplos de preparación 8, 9, 11 y 13.

30 En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento WO 06/135881 A2, en el mismo preferentemente página 5, línea 14 a página 12, línea 14, de manera especialmente preferente Ejemplos 1 a 4.

En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento WO 10/132259 A1, en el mismo preferentemente página 3, línea 29 a página 10, línea 21, de manera especialmente preferente Ejemplo 3.

35 En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento WO 08/060888 A2, en el mismo preferentemente página 6, línea 15 a página 14, línea 29, de manera especialmente preferente Ejemplos 1 a 4.

En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento GB 2496514 A, en este preferentemente los párrafos [00012] a [00039], de manera especialmente preferente Ejemplos 1 a 3.

40 En una forma de realización preferida adicional, los compuestos usados de acuerdo con la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados, tal como se describe en el documento WO 2013 070503 A1, en este preferentemente los párrafos [00011] a [00039], de manera especialmente preferente Ejemplos 1 a 5.

45 Como Ejemplo no limitante de un grupo adecuado de compuestos, que pueden emplearse en las combinaciones mencionadas anteriormente, pueden mencionarse en particular aquellos de las formas de realización 1 y 2 expuestas anteriormente.

50 Pueden mencionarse copolímeros de olefina-ácido carboxílico polimerizable (es decir copolímero de al menos una olefina y al menos un ácido carboxílico polimerizable), conteniendo el copolímero al menos un grupo lateral ácido carboxílico libre; siendo el ácido carboxílico polimerizable un ácido mono- o policarboxílico polimerizable, en particular ácido monocarboxílico o ácido dicarboxílico, tal como ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, y siendo la olefina al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub> polimerizable, tal como en particular una  $\alpha$ -olefina C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>, C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> o en particular C<sub>20</sub>.

Además pueden mencionarse copolímeros, productos de reacción que contienen copolímero, o una fracción parcial que contiene copolímero de los mismos, pudiendo obtenerse el copolímero mediante

(1) copolimerización de

- a) al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> polimerizable, etilénicamente insaturado, en particular anhídrido de ácido maleico, con  
 b) al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub> polimerizable, tal como en particular una  $\alpha$ -olefina C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>, C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> o en particular C<sub>20</sub>;

(2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial o completa de los restos anhídrido del copolímero de la etapa (1) con agua, con la formación de un derivado de copolímero que contiene grupos carboxilo;

## B2) Otros componentes de aditivo

El carburante aditivado con el aditivo usado de acuerdo con la invención, por ejemplo cuaternizado, es un carburante Otto o en particular un carburante de destilado medio, sobre todo un carburante diésel.

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

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

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

En la siguiente sección se indican ejemplos típicos de coaditivos adecuados:

### B1) Aditivos de detergencia

Preferentemente, en el caso de los aditivos de detergencia habituales se trata de sustancias anfífilas, que poseen al menos un resto hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 85 a 20.000 y al menos una agrupación polar, que está seleccionada entre:

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

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

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

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

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

(Df) agrupaciones de polioxialquileo C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, que están terminadas por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas o por grupos carbamato;

(Dg) grupos éster de ácido carboxílico;

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

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

El resto hidrocarburo hidrófobo en los anteriores aditivos de detergencia, que sirven para la solubilidad suficiente en el carburante, tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, de manera especialmente preferente de 300 a 5.000, más preferentemente de 300 a 3.000, aún más preferentemente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, sobre todo de 800 a 1.500. Como resto hidrocarburo hidrófobo típico en particular junto con los grupos polares, se consideran en particular restos polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un peso molecular promedio número  $M_n$  de preferentemente en cada caso 300 a 5.000, de manera especialmente preferente de 300 a 3.000, más preferentemente de 500 a 2.500 aún más preferentemente de 700 a 2.500 y en particular de 800 a 1.500.

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

los aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente polialquenmono- o

- 5 polialquenpoliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivo (es decir con dobles enlaces sobre todo terminales) o convencional (es decir con dobles enlaces sobre todo en posición central) con  $M_n = 300$  a 5000, de manera especialmente preferente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que se pueden preparar a partir del poliisobuteno que puede contener hasta el 20 % en peso de unidades de n-buteno mediante hidroformilación y aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas tales como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, se conocen, en particular, por el documento EP-A 244 616. Si, en el caso de la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces sobre todo en posición central (la mayoría de las veces en la posición  $\beta$  y  $\gamma$ ), se propone la vía de preparación mediante cloración y posterior aminación o mediante oxidación del doble enlace con aire o con ozono hasta dar el compuesto de carbonilo o carboxilo y posterior aminación en condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación se pueden emplear en este caso aminas, tales como por ejemplo amoniaco, monoaminas o las poliaminas que se han mencionado anteriormente. En el documento WO-A 94/24231 se describen en particular aditivos correspondientes a base de polipropeno.
- 10
- 15 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) particulares son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos con un grado de polimerización medio  $P = 5$  a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal como están descritos en particular en el documento WO-A 97/03946.
- 20 Otros aditivos que contienen grupos monoamino (Da) particulares son los compuestos obtenibles a partir de poliisobutenopóxidos mediante reacción con aminas y posterior deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 196 20 262.
- 25 Los aditivos que contienen grupos nitro (Db) dado el caso en combinación con grupos hidroxilo son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos con grado de polimerización medio  $P = 5$  a 100 o de 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal como están descritos en particular en el documento WO-A 96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Por norma general, estos productos de reacción representan mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo  $\alpha, \beta$ -dinitropoliisobuteno) y e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -hidroxipoliisobuteno).
- 30 Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Dc) son en particular productos de reacción de poliisobutenopóxidos obtenibles a partir de poliisobuteno que presenta preferentemente sobre todo dobles enlaces terminales con  $M_n = 300$  a 5000 con amoniaco, mono- o poliaminas, tal como están descritos en particular en el documento EP-A 476 485.
- 35 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas  $C_2$  a  $C_{40}$  con anhídrido de ácido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se han hecho reaccionar completa o parcialmente hasta dar las sales de metal alcalino o alcalinotérreo y un resto remanente de los grupos carboxilo con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular por el documento EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear, tal como se describe en el documento WO-A 87/01126, ventajosamente en combinación con detergentes de carburantes habituales tales como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.
- 40 Los aditivos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un éster de alquilo de ácido sulfosuccínico, tal como está descrito en particular en el documento EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste de asiento de válvula y se pueden emplear ventajosamente en combinación con detergentes de carburante habituales tales como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.
- 45 Los aditivos que contienen agrupaciones de polioxilalquileno  $C_2-C_4$  (Df) son preferentemente poliéteres o polieteraminas que se pueden obtener mediante reacción de alcoholes  $C_2$  a  $C_{60}$ , alcanodiolos  $C_6$  a  $C_{30}$ , mono- o di-alquilaminas  $C_2$  a  $C_{30}$ , alquilociclohexanoles  $C_1$  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 las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. En el caso de los poliéteres, tales productos cumplen también propiedades de aceite portador. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.
- 50
- 55 Los aditivos que contienen grupos éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcoholes de cadena larga o polioles, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Tales productos cumplen también propiedades de aceite portador.

Agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con aditivos que contienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido (Dh) son, preferentemente, los correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico sustituido con alquilo o alqueno y en particular los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, que se pueden obtener mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con  $M_n$  = preferentemente de 300 a 5000, de manera especialmente preferente de 300 a 3000, más preferentemente de 500 a 2500, aún más preferentemente de 700 a 2500 y en particular de 800 a 1500, con anhídrido de ácido maleico por vía térmica en una reacción En o a través del poliisobuteno clorado. En las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido se trata, por ejemplo, de grupos ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di- o poliaminas que, a partir de la función amida presentan todavía grupos amina libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas que aparte de la función imida presentan todavía grupos de amina libres o diimidas, que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico.

En caso de presencia de agrupaciones imido D(h), el aditivo de detergencia adicional en el sentido de la presente invención se emplea sin embargo solo hasta como máximo el 100 % de la cantidad en peso de compuestos con estructura de betaína. Tales aditivos de carburante en general son conocidos y están descritos, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferentemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alqueno o derivados de los mismos con aminas y de manera especialmente preferente de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o derivados de los mismos con aminas. En este caso son de particular interés productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminas) tales como en particular etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina, que presentan una estructura de imida.

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

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

## B2) Aceites portadores

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

Son ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternalefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico de alcanoles de cadena larga.

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

Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferentemente compuestos que contienen agrupaciones polioxialquilenos  $C_2$  a  $C_4$ , que se pueden obtener mediante reacción de alcanoles  $C_2$  a  $C_{60}$ , alcanodiolos  $C_6$  a  $C_{30}$ , mono- o di-alquilaminas  $C_2$  a  $C_{30}$ , alquilociclohexanoles  $C_1$  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 las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y el documento US-A 4.877.416. Por ejemplo como polieteraminas se pueden usar poli-óxido de alquilenos  $C_2$  a  $C_6$ -aminas o derivados funcionales de las mismas. Son ejemplos típicos de esto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

Son ejemplos de ésteres de ácido carboxílico de alcanoles de cadena larga en particular los ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoles de cadena larga o polioles, tal como están descritos en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos se pueden emplear ácidos alifáticos o

aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Son representantes típicos de los ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del isooctanol, isononanol, isodecanol y del iso-tridecanol, por ejemplo ftalato de di-(n- o isotridecilo).

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

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

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

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

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

### B3) Mejoradores del flujo en frío

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

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

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

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

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

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

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

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

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

20 Son ejemplos de ésteres de alqueno de ácido carboxílico acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, éster de vinilo de ácido neopentanoico, éster de vinilo de ácido hexanoico, éster de vinilo de ácido neononanoico, éster de vinilo de ácido neodecanoico y los correspondientes ésteres de propenilo, prefiriéndose los ésteres de vinilo. Un éster de alqueno de ácido carboxílico particularmente preferente es acetato de vinilo; son copolímeros típicos resultantes a partir de esto del grupo (K1) los copolímeros de etileno-acetato de  
25 vinilo ("EVA") empleados con la mayor frecuencia.

En el documento WO 99/29748 están descritos copolímeros de etileno-acetato de vinilo que se pueden emplear de forma particularmente ventajosa y su preparación.

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

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

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

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

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

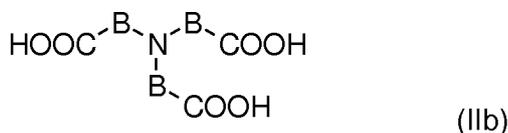
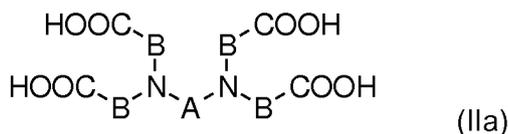
Los polioialquilenos adecuados como componente de la clase (K3) son por ejemplo ésteres de polioialquileno, éteres de polioialquileno, polioialquilenesteréteres mixtos y mezclas de los mismos. Preferentemente, estos

compuestos de polioxialquileo contienen al menos uno, preferentemente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileo con un peso molecular promedio en número de hasta 5000. Tales compuestos de polioxialquileo están descritos por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455. Los compuestos de polioxialquileo particulares se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Además son adecuados mono- y diésteres de polioxialquileo de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono tales como ácido esteárico o ácido behénico.

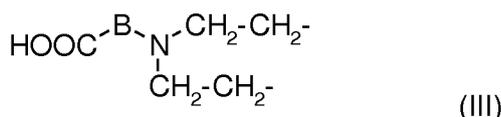
Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componente en la clase (K4) pueden ser de naturaleza tanto iónica como no iónica y poseen preferentemente al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de fórmula general  $>NR^7$ , refiriéndose  $R^7$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

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

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



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



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

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

Son grupos alquileo  $C_2$  a  $C_6$  de cadena lineal o ramificados de las variables A por ejemplo 1,1-etileno, 1,2-propileno,

1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y en particular 1,2-etileno. Preferentemente la variable A comprende de 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

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

10 Las aminas primarias y secundarias como componentes de reacción para los ácidos policarboxílicos para la formación del componente (K4) son habitualmente monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden estar seleccionadas a partir de múltiples aminas que portan restos hidrocarburo, dado el caso unidos entre sí.

15 estas aminas en las que se basan los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) son aminas secundarias y presentan la fórmula general  $HN(R^8)_2$ , en la que las dos variables  $R^8$  significan independientemente entre sí en cada caso restos alquilo  $C_{10}$  a  $C_{30}$  de cadena lineal o ramificados, en particular restos alquilo  $C_{14}$  a  $C_{24}$ . Estos restos alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena lineal o están ramificados solo en un grado reducido. Por regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan en relación con sus restos alquilo de cadena más larga de ácidos grasos de origen natural o de sus derivados. Preferentemente los dos restos  $R^8$  son iguales.

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

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

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

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

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

45 Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como mejoradores del flujo del componente de la clase (K6) son tanto homopolímeros como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico distintos entre sí que se diferencian con respecto al alcohol introducido mediante condensación. Dado el caso, el copolímero contiene todavía otro monómero olefínicamente insaturado distinto del mismo introducido mediante polimerización. El peso molecular promedio en peso del polímero asciende a, preferentemente, de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferente es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes  $C_{14}$  y  $C_{15}$  saturados, estando neutralizados los grupos ácido con talamina hidrogenada. Están descritos ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados por ejemplo en el  
50 documento WO 00/44857.

Al carburante de destilado medio o carburante diésel se añade el mejorador del flujo en frío o la mezcla de distintos mejoradores de flujo en frío en una cantidad total de preferentemente 10 a 5000 ppm en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 2000 ppm en peso, más preferentemente de 50 a 1000 ppm en peso y en particular de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

55 B4) Mejoradores de la capacidad de lubricación

Los mejoradores de la capacidad de lubricación adecuados (Lubricity Improver o Friction Modifier) se basan

habitualmente en ácidos grasos o en ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos ácido graso de taloil, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 98/004656, y monooleato de glicerol. También los productos de reacción descritos en el documento US 6 743 266 B2 de aceites naturales y sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas son adecuados como tales mejoradores de la capacidad de lubricación.

5 B5) Inhibidores de la corrosión

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

10 B6) Desemulsionantes

Son desemulsionantes adecuados por ejemplo las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de sulfonatos de fenol y naftalenos sustituidos con alquilo y las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos grasos, además compuestos neutros tales como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, etoxilato de terc-butilfenol o etoxilato de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), por ejemplo, también en forma de copolímeros de bloque de OE/OP, polietileniminas o también polisiloxanos.

15

B7) Dehazer

Son Dehazer adecuados, por ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, tales como por ejemplo los productos disponibles con el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

20 B8) Antiespumantes

Son antiespumantes adecuados, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter, tales como por ejemplo los productos disponibles con el nombre comercial TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhône Poulenc).

B9) Mejoradores del índice de cetano

25 Son mejoradores del índice de cetano adecuados por ejemplo nitratos alifáticos tales como nitrato de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo así como peróxidos tales como peróxido de di-terc-butilo.

B10) Antioxidantes

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

30 B11) Desactivadores de metal

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

B12) Disolventes

35 Son adecuados por ejemplo disolventes orgánicos no polares tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "white spirit" y productos que se comercializan con el nombre comercial SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo, alcoholes tales como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol. Los disolventes de este tipo llegan generalmente junto con los aditivos y coaditivos que se han mencionado anteriormente, que deben disolver o diluir para un mejor manejo, al carburante diésel.

40 **C) Carburantes**

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

45 Son objeto de la presente divulgación por lo tanto también carburantes, en particular carburantes de destilado medio con un contenido eficaz en el aditivo usado de acuerdo con la invención como sustancia de adición para la obtención de efectos ventajosos durante el funcionamiento de motores de combustión, por ejemplo, de motores diésel, en particular de motores diésel de inyección directa, sobre todo de motores diésel con sistemas de inyección Common Rail. Este contenido eficaz (tasa de dosificación) por regla general se encuentra en de 10 a 5000 ppm en peso, preferentemente en de 20 a 1500 ppm en peso, en particular en de 25 a 1000 ppm en peso, sobre todo en de 30 a

50

750 ppm en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de carburante.

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

Las calidades de los aceites combustibles y carburantes diésel están establecidas con mayor detalle por ejemplo en las normas DIN 51603 y EN 590 (véase también Ullmann' s Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, página 617 y siguientes).

El aditivo usado de acuerdo con la invención aparte de su uso en los carburantes de destilado medio que se han mencionado anteriormente de origen fósil, vegetal o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, puede emplearse también en mezclas de tales destilados medios con bioaceites combustibles (biodiésel). Las mezclas de este tipo están abarcadas en el sentido de la presente invención también en la expresión "carburante de destilado medio". Están disponibles en el mercado y contienen generalmente los bioaceites carburantes en cantidades inferiores, típicamente en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y bioaceite combustible.

Los bioaceites combustibles se basan por regla general en ésteres de ácidos grasos, preferentemente en esencia en ésteres de alquilo de ácidos grasos que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres de alquilo se entiende habitualmente ésteres de alquilo inferior, en particular ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, que se pueden obtener mediante transesterificación de los glicéridos que aparecen en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, por medio de alcoholes inferiores, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Son ésteres de alquilo inferior típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que se emplean como bioaceite combustible o componentes para ello, son por ejemplo éster de metilo de girasol, éster de metilo de aceite de palma (" PME"), éster de metilo de aceite de soja (" SME") y en particular éster de metilo de aceite de colza (" RME").

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

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

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

La invención se describe ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos de realización. En particular, los procedimientos de ensayo mencionados a continuación son parte de la divulgación general de la solicitud y no están limitados a los ejemplos de realización concretos.

### **Parte experimental:**

#### **A. Procedimientos de ensayo generales**

##### **1. Ensayo de DW10 - Determinación de la pérdida de potencia por depósitos de inyector en motor diésel Common Rail**

Los ensayos se apoyan en el ensayo CEC, procedimiento F-098-08 punto 5. A este respecto se emplean la misma estructura de ensayo y tipo de motor (PEUGEOT DW10) que en el procedimiento CEC.

La variación y particularidades se describen en los siguientes ejemplos de aplicación.

## 2. Ensayo de IDID - Determinación del efecto de aditivo contra depósitos de inyector internos

La formación de depósitos en el interior del inyector se caracterizó por medio de las desviaciones de las temperaturas de gas de escape de los cilindros en la salida de cilindro en el arranque en frío del motor DW10.

5 Para promover la formación de depósitos se añadieron al carburante 1 mg/l de sal de Na de un ácido orgánico, 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico y 10 mg/l de agua.

El ácido dodecenilsuccínico usado se obtuvo mediante hidrólisis de anhídrido de ácido dodecenilsuccínico, mezcla isomérica de la empresa Aldrich, n.º de CAS 26544-38-7.

El ensayo se lleva a cabo como ensayo de ensuciamiento-limpieza (dirty-up-clean-up) (DU-CU).

DU-CU se apoya en el ensayo CEC, procedimiento F-098-08 punto 5.

10 El ensayo DU - CU consiste en dos ensayos individuales, que se realizan uno tras otro. El primer ensayo sirve para la formación de depósitos (DU), el segundo para eliminar los depósitos (CU).

Después de la marcha de DU, después de una fase de reposo de al menos ocho horas, se lleva a cabo un arranque en frío del motor con posterior marcha en vacío de 10 minutos.

15 Después se comienza el CU con el carburante de CU, sin desmontar y limpiar los inyectores. Después de la marcha de CU durante 8 h, después de una fase de reposo de al menos ocho horas se lleva a cabo un arranque en frío del motor con posterior marcha en vacío de 10 minutos. La evaluación tiene lugar mediante la comparación de las evoluciones de temperatura para los cilindros individuales después del arranque en frío de la marcha de DU y de CU.

20 El ensayo de IDID muestra la formación de depósitos internos en el inyector. Como parámetro sirve en este ensayo la temperatura de gas de escape de los cilindros individuales. En el caso de un sistema de inyector sin IDID, las temperaturas de gas de escape de los cilindros aumentan de manera uniforme. En el caso de presencia de IDID, las temperaturas de gas de escape de los cilindros individuales aumentan de manera no uniforme y se desvían entre sí.

25 Los sensores de temperatura se encuentran detrás de la salida de la culata en el colector de gas de escape. Una desviación significativa de las temperaturas de cilindro individuales (por ejemplo > 20°C) indican la existencia de depósitos de inyector internos (IDID).

Los ensayos (DU y CU) se llevan a cabo con en cada caso 8 h de tiempo de ejecución. El ciclo de ensayo de una hora de CEC F-098-08 (véase la Figura 1) se realiza a este respecto en cada caso 8 veces. En el caso de desviaciones de las temperaturas de cilindro individuales superiores a 45°C con respecto al valor medio de los 4 cilindros se interrumpe el ensayo de manera prematura.

30 Variación y particularidades: Se montaron inyectores limpiados antes de cada comienzo de ensayo DU. La duración de limpieza en el baño de ultrasonidos con agua a 60°C + 10% de Superdecontamine ascendió a 4 h.

### B. Ejemplos de síntesis

#### Ejemplo de síntesis 1

(MSA/C20-C24, en Wibarcan®)

35 En un reactor de vidrio de 4 l con agitador de ancla se dispuso una mezcla de olefinas C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> (901,4 g, masa molar promedio 296 g/mol) y Wibarcan® (1113,0 g, empresa Wibarco). La mezcla se calentó en la corriente de nitrógeno y con agitación a 150 °C. A esto se añadió en el plazo de 5 h una solución de peróxido de di-terc-butilo (12,2 g, empresa Akzo Nobel) en Wibarcan® (107,7 g) y anhídrido de ácido maleico fundido (298,6 g). La mezcla madre de reacción se agitó durante 1 h a 150 °C y entonces se enfrió hasta 95 °C. A esta temperatura se añadió agua (43,4 g)

40 en el plazo de 3 h y a continuación se agitó adicionalmente durante 11 h.

CPG (eluyente THF + 1% de ácido trifluoroacético, patrón de poliestireno) mostró un polímero con Mn = 619 g/mol, Mw = 2 780 g/mol, polidispersidad 4,5.

#### Ejemplo de síntesis 2

(MSA/C20-C24, en Solvesso™ 150)

45 En un reactor de vidrio de 2 l con agitador de ancla se dispuso una mezcla de olefinas C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> (363,2 g, masa molecular promedio 296 g/mol) y Solvesso™ 150 (270,2 g, DHC Solvent Chemie GmbH). La mezcla se calentó en la corriente de nitrógeno y con agitación a 150 °C. A esto se añadió en el plazo de 5 h una solución de peróxido de di-terc-butilo (24,67 g, empresa Akzo Nobel) en Solvesso™ 150 (217,0 g) y anhídrido de ácido maleico fundido (120,3 g). La mezcla madre de reacción se agitó durante 1 h a 150 °C y entonces se enfrió hasta 95 °C. A esta temperatura

50 se añadió agua (19,9 g) en el plazo de 3 h y a continuación se agitó adicionalmente durante 11 h.

CPG (eluyente THF + 1% de ácido trifluoroacético, patrón de poliestireno) mostró un polímero con  $M_n = 1\,330$  g/mol,  $M_w = 2\,700$  g/mol, polidispersidad 2,0.

### Ejemplo de síntesis 3

(MSA/C20-C24, en Solvesso™ 150)

- 5 En un reactor de vidrio de 2 l con agitador de ancla se dispuso una mezcla de olefinas  $C_{20}$ - $C_{24}$  (363,2 g, masa molecular promedio 296 g/mol) y Solvesso™ 150 (231,5 g, DHC Solvent Chemie GmbH). La mezcla se calentó en la corriente de nitrógeno y con agitación a 160 °C. A esto se añadió en el plazo de 5 h una solución de peróxido de di-terc-butilo (29,6 g, empresa Akzo Nobel) en Solvesso™ 150 (260,5 g) y anhídrido de ácido maleico fundido (120,3 g). La mezcla madre de reacción se agitó durante 1 h a 150 °C y entonces se enfrió hasta 95 °C. A esta temperatura se añadió agua (19,9 g) en el plazo de 3 h y a continuación se agitó adicionalmente durante 11 h.
- 10 CPG (eluyente THF + 1% de ácido trifluoroacético, patrón de poliestireno) mostró un polímero con  $M_n = 1\,210$  g/mol,  $M_w = 2\,330$  g/mol, polidispersidad 1,9.

### Ejemplo de síntesis 4

(MSA/C20-C24, en Solvesso™ 150)

- 15 En un reactor de vidrio de 2 l con agitador de ancla se dispuso una mezcla de olefinas  $C_{20}$ - $C_{24}$  (371,8 g, masa molecular promedio 296 g/mol) y Solvesso™ 150 (420,7 g, DHC Solvent Chemie GmbH). La mezcla se calentó en la corriente de nitrógeno y con agitación a 150 °C. A esto se añadió en el plazo de 3 h una solución de peróxido de di-terc-butilo (5,71 g, empresa Akzo Nobel) en Solvesso™ 150 (50,2 g) y anhídrido de ácido maleico fundido (123,2 g). La mezcla madre de reacción se agitó durante 1 h a 150 °C y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.
- 20 En un matraz de dos bocas de 250 ml con refrigerador de reflujo montado se dispusieron 160 g del copolímero así obtenido y se añadieron 3,63 g de agua. La mezcla se agitó durante 16 h a 95°C.

### Ejemplo de síntesis 5 (no de acuerdo con la invención)

Cuaternización

- 25 En un autoclave de 2 l se dispone una solución del producto de reacción del ejemplo de síntesis 2 (234 g, solución en Solvesso™ 150) y cocoildimetilamina (112,6 g, N,N-dimetil-N-amina  $C_{12/14}$ , CAS 68439-70-3 o CAS 112-18-5 con un índice de amina total de 249 mg de KOH/g) en 2-propilheptanol (259 g). A continuación se lava tres veces con  $N_2$ , se ajusta una presión previa de aproximadamente 2 bar de  $N_2$  y se aumenta la temperatura hasta 50°C. Se dosifica óxido de propileno (58 g) en el plazo de 1 h. A continuación se agita posteriormente durante 15 h a 50°C, se enfría hasta 25°C, se lava con  $N_2$  y se vacía el reactor. El producto se transfiere a un reactor de doble camisa de 2 l y se elimina el óxido de propileno en exceso mediante introducción de una corriente de  $N_2$  (10 l/h) a vacío (100 mbar) a 50°C durante 6 h. RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) confirma la cuaternización ( $\delta = 3,3$  ppm, singlete,  $R_2N(CH_3)_2$ ).
- 30

## D. Ejemplos de aplicación

### Ejemplo de aplicación 1: Ensayo de motor DW10 Zn (limpieza)

- 35 El ensayo se llevó a cabo con un motor Peugeot DW10, que se usa según el procedimiento estándar CEC F-98-08, usándose en una modificación sin embargo condiciones más severas en la parte de ensuciamiento:

I. Ensuciamiento:

- 40 Las condiciones más severas permiten la formación claramente más rápida de depósitos de inyector y por lo tanto una determinación de pérdida de potencia más rápida que en las condiciones de CEC F-98-08 convencionales: El motor se hizo funcionar durante 4,28 h a carga plena (4000 rpm) con EN590 B7 Aral, sin aditivos, que contiene 3 mg/kg de Zn. Los resultados están resumidos en la siguiente Tabla:

II. Limpieza:

Para el ensayo de limpieza, acortado a 8 h según el procedimiento CEC F-98-08 con 1 ppm de Zn y carburante EN590 B7 Aral, sin aditivos, o que contiene sustancias añadidas de aditivo se consiguieron los resultados resumidos en la siguiente Tabla.

Ensayo	Aditivos	Potencia del motor antes del ensayo, kW	potencia del motor después del ensayo kW	variación de potencia en el ensayo %
ensuciamiento (procedimiento rápido), carga plena	3 ppm de Zn	98,3	94,5	-3,9

45

(continuación)

Ensayo	Aditivos	Potencia del motor antes del ensayo, kW	potencia del motor después del ensayo kW	variación de potencia en el ensayo %
limpieza, 8 h, procedimiento CEC F-98-08	1 ppm de Zn y 28 ppm de constituyente activo del ejemplo de síntesis 4	94,1	96,4	+2,4
ensuciamiento (procedimiento rápido), carga plena	3 ppm de Zn	95,8	90,5	-5,5
limpieza, 8 h procedimiento CEC F-98-08	1 ppm de Zn y 50 ppm de constituyente activo del ejemplo de síntesis 2	90,5	94,1	+4,0
ensuciamiento (procedimiento rápido), carga plena	3 ppm de Zn	95,4	91,5	-4,1
limpieza, 8 h, procedimiento CEC F-98-08	1 ppm de Zn y 70 ppm de constituyente activo del ejemplo de síntesis 5 (no de acuerdo con la invención)	91,2	94,3	+3,2

Los compuestos que se describen en el presente documento son activos frente a la formación de depósito en el motor de inyección directa, tal como Peugeot DW10, en el ensayo según CEC F-98-08, y son capaces de eliminar los depósitos antes formados.

#### 5 Ejemplo de aplicación 2: Ensayo de IDID de jabón de Na de DW10 (limpieza)

Para examinar la influencia de los aditivos sobre el rendimiento de motores diésel de inyección directa se usó como procedimiento de ensayo adicional el ensayo de motor de IDID, en el que se determinaron las temperaturas de gas de escape de los cilindros en la salida de cilindro durante el arranque en frío del motor DW10. Se usó un motor diésel de inyección directa con sistema Common-Rail del fabricante Peugeot de acuerdo con los procedimientos de ensayo CEC F-098-08. Como carburante se empleó un carburante diésel B7 comercialmente disponible de acuerdo con la norma EN 590 de la empresa Aral. A este se añadieron para la estimulación artificial de la formación de depósitos en cada caso 1 ppm en peso de nftenato de sodio así como 20 ppm en peso de ácido dodecenilsuccínico.

Al igual que el procedimiento CEC F-98 -08, la potencia del motor se mide durante el ensayo. El ensayo consistía en dos partes:

##### I. Ensuciamiento:

El ensayo se llevó a cabo sin adición de aditivo. El ensayo se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se llevó a cabo sin adición de Zn. Cuando se observaron desviaciones significativas de temperaturas de gas de escape, se detuvo el ensayo antes de alcanzar la marca de 8 horas para evitar daños en el motor. Después de la marcha de ensuciamiento, se dejó enfriar el motor y después se arrancó de nuevo y se hizo funcionar en la marcha en vacío durante 5 minutos. Durante estos 5 minutos se calentó el motor. Se registró la temperatura de gas de escape de cada cilindro. Cuanto menor es la diferencia entre las temperaturas de gas de escape determinadas menor es la cantidad de IDID formados.

Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") en las salidas de cilindro después de 0 minutos ("∅ 0") y después de 5 minutos ("∅ 5"). Los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con valores promedio ("Δ") y las mayores desviaciones de Δ por abajo ("-") y por arriba ("+") para los dos desarrollos de ensayo, están resumidos en la siguiente visión de conjunto.

##### II. Limpieza:

El ensayo se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se llevó a cabo sin adición de Zn. Se añadieron sin embargo en cada caso 1 ppm en peso de nftenato de sodio así como 20 ppm en peso de ácido dodecenilsuccínico así como un compuesto que puede emplearse de acuerdo con la invención, y se determinó la potencia del motor.

Después de la limpieza se enfrió el motor y se arrancó de nuevo. Se registró la temperatura de gas de escape de cada cilindro. Cuanto menor es la diferencia entre las temperaturas de gas de escape determinadas menor es la cantidad de IDID formados.

Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") en las salidas de cilindro después de 0 minutos ("ϑ 0") y después de 5 minutos ("ϑ 5"). Los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con valores promedio ("Δ") y las mayores desviaciones de Δ por abajo ("-") y por arriba ("+"), están resumidos en la siguiente visión de conjunto.

- 5 Se determinaron los siguientes resultados de ensayo:

**Ensuciamiento - limpieza - Secuencia 1:**

Ensuciamiento:

Se observaron desviaciones significativas en las temperaturas de gas de escape durante los ensayos, de modo que este se detuvo después de 3 horas para evitar daños en el motor.

- 10 Después del ensuciamiento:

ϑ 0	Z1: 34°C	Z2: 31°C	Z3: 28°C	Z4: 27°C
ϑ 5	Z1: 119°C	Z2: 117°C	Z3: 41°C	Z4: 45°C
Δ	: 80,5°C (+38,5°C / -39,5°C)			

Desviaciones esenciales del valor medio y diferencia significativa entre los cilindros individuales prueban la presencia de IDID.

Limpieza:

- 15 Después de la limpieza con 168 ppm de aditivo según el ejemplo de síntesis 4 en presencia de 1 ppm de Na + 20 ppm de ácido dodecenilsuccínico:

ϑ 0	Z1: 28°C	Z2: 27°C	Z3: 27°C	Z4: 26°C
ϑ 5	Z1: 74°C	Z2: 77°C	Z3: 60°C	Z4: 66°C
Δ	: 69,3°C (-9,3°C / +7,7°C)			

La desviación del valor medio de la temperatura de los gases de escape es baja, lo que apunta a la eliminación de IDID.

**Ensuciamiento - limpieza - Secuencia 2:**

Después del ensuciamiento (8 h):

ϑ 0	Z1: 40°C	Z2: 28°C	Z3: 38°C	Z4: 30°C
ϑ 5	Z1: 274°C	Z2: 293°C	Z3: 112°C	Z4: 57°C
Δ	: 184°C (+109°C / -127°C)			

- 20 Desviaciones extremadamente del valor medio y diferencia significativa entre los cilindros individuales prueban la presencia de IDID pronunciados.

Limpieza

Después de la limpieza con 140 ppm de aditivo según el ejemplo de síntesis 4 en presencia de 1 ppm de Na + 20 ppm de ácido dodecenilsuccínico:

ϑ 0	Z1: 44°C	Z2: 43°C	Z3: 44°C	Z4: 45°C
ϑ 5	Z1: 78°C	Z2: 78°C	Z3: 83°C	Z4: 80°C
Δ	: 80°C (-2°C / +3°C)			

- 25 La desviación del valor medio de la temperatura de los gases de escape es muy baja, lo que apunta a la eliminación de IDID significativos.

Los compuestos sometidos a prueba son por lo tanto muy efectivos contra la formación de IDID en motores con inyección directa, tal como Peugeot DW10 en un ensayo similar al procedimiento CEC F-98-08.

**Ejemplo de aplicación 3: Ensayo de pérdida de potencia de Na de DW10**

- 30 Para examinar la eficacia de los compuestos que se describen en el presente documento contra la pérdida de potencia, provocada por metales, tales como Na, K y otros (y no por Zn tal como se describe en lo anterior), se empleó un ensayo de motor de IDID. Durante la marcha se mide la potencia según CEC F-098-08.

Ensayo	Aditivo	Potencia del motor antes del ensayo, [kW]	Potencia del motor después del ensayo, [kW]	Variación de potencia en el ensayo [%]
Ensuciamiento, 8 h	1 ppm de Na + 20 ppm de ácido dodecenilsuccínico	96,8	88,8	-8,3
Limpieza, 8 h	1 ppm de Na + 20 ppm de ácido dodecenilsuccínico y 140 ppm de componente activo del ejemplo de síntesis 4	88,4	91,4	+3,4
Limpieza, 8 h	1 ppm Na + 20 ppm de ácido dodecenilsuccínico y 100 ppm de componente activo del ejemplo de síntesis 5 (no de acuerdo con la invención)	90,0	91,2	+0,9

Los compuestos sometidos a prueba de acuerdo con esta invención son activos contra depósitos provocados por metales distintos de Zn en motores con inyección directa, tal como se muestra en el ensayo de pérdida de potencia de Na anterior. Los compuestos impiden de manera efectiva la pérdida de potencia y pueden usarse también para eliminar depósitos.

**5 Ejemplo de aplicación 4: Ensayo de filtrabilidad (IP 387)**

La formación de residuos en el sistema de carburante y de inyección se atribuye a una solubilidad insuficiente de los residuos formados, sus componentes y precursores. Los ensayos IP 387/97 se llevaron a cabo para determinar la tendencia del carburante a bloquear un filtro, determinándose la cantidad de aglomerado y pequeñas partículas insolubles en el carburante. En este ensayo, el carburante se transporta en una velocidad de flujo constante de 20 ml/min a través de un medio de filtro de fibra de vidrio determinado. Se sigue la diferencia de presión a través del filtro y se mide el volumen de carburante transportado a través del filtro hasta alcanzar una diferencia de presión determinada. El ensayo se finaliza cuando o bien se filtran 300 ml de carburante o bien la diferencia de presión supera 105 kPa. Una diferencia de presión menor después de la filtración de 300 ml de carburante muestra una baja tendencia al bloqueo de filtros.

En el ensayo se empleó un carburante de acuerdo con EN 590 sin aditivos de potencia como carburante de base. Para examinar la tendencia del carburante al bloqueo del filtro por formación de sal, se mezcló el carburante con 3 mg/l de iones sodio (mediante adición de naftenato de sodio) así como 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico.

a) En el ensayo IP 387, el carburante de base, mezclado con 3 mg/l de sodio y 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico, resultó una diferencia de presión de 105 kPa ya después de la filtración de 240 ml de carburante.

b) La adición de 250 mg/kg del producto producido de acuerdo con el ejemplo de síntesis 4 al carburante de base además de 3 mg/l de sodio y 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico mostró después de la filtración de 300 ml de carburante una diferencia de presión de únicamente 26 kPa.

Esto muestra claramente que el Ejemplo de acuerdo con la invención mejora la filtrabilidad del carburante y por lo tanto puede impedir el depósito de residuos en el sistema de carburante e inyector.

**Ejemplo de aplicación 5: Ensayo para la determinación de la formación de depósitos en carburantes a temperatura elevada (ensayo JFTOT de acuerdo con ASTM D3241)**

En el ensayo se empleó un carburante de acuerdo con EN 590 sin aditivos de potencia como carburante de base. El ensayo se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D3241 sin filtro previo. Se ajustó una temperatura en el tubo calentador de 260 °C, el flujo de carburante ascendió a 3 ml/min, la duración total ascendió a 150 min.

El ensayo se finalizó en cuanto la caída de presión superó 250 mm de Hg. La presión de retención al final del ensayo o el tiempo hasta alcanzar la caída de presión de 25 mm de Hg se usó para determinar la velocidad de formación de depósitos. Una baja caída de presión al final del ensayo o un largo periodo de tiempo hasta alcanzar el valor de 25 mm de Hg en el ensayo muestran una baja tendencia a la formación de depósitos.

a) El carburante de base, mezclado con 3 mg/l de sodio y 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico, llevó en el ensayo a una presión de retención de 250 mm de Hg después de 80 min, una presión de retención de 25 mm de Hg se consiguió después de 12 min.

b) La adición de 500 mg/kg del producto producido de acuerdo con el ejemplo de síntesis 4 al carburante de base

además de 3 mg/l de sodio y 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico mostró al final del ensayo después de 150 min, una presión de retención de cero.

5 c) La adición de 500 mg/kg de una imida de ácido dodecenilsuccínico de TEPA, producido mediante reacción de condensación de anhídrido de ácido dodecenilsuccínico con tetraetilenpentamina (TEPA) como solución al 50 % en peso en 2-etilhexanol, al carburante de base además de 3 mg/l de sodio y 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico llevó en el ensayo a una presión de retención de 250 mm de Hg ya después de 28 min, una presión de retención de 25 mm de Hg se consiguió ya después de 6 min. Adicionalmente se establecieron depósitos marrones en el aparato de ensayo.

10 d) La adición de 500 mg/kg del producto producido de acuerdo con el ejemplo de síntesis 4 a la mezcla de carburante de acuerdo con c) llevó al final del ensayo después de 150 min a una presión de retención de únicamente 6 mm de Hg.

Esto muestra claramente que el Ejemplo de acuerdo con la invención puede impedir el depósito de residuos en el carburante a temperaturas más altas.

### **Ejemplo de aplicación 6: Ensayo de IDID poliméricos de DW10 (limpieza)**

15 Para examinar la influencia de los aditivos sobre el rendimiento de motores diésel de inyección directa se llevó a cabo como procedimiento de ensayo adicional el ensayo de motor IDID, en el que se determinaron la temperatura de gas de escape de los cilindros en la salida de cilindro en el arranque en frío del motor DW10. Se usó un motor diésel de inyección directa con sistema Common-Rail del fabricante Peugeot de acuerdo con los procedimientos de ensayo CEC F-098-008.

20 Como carburante se usó carburante DF-79-07 lote 7 de la empresa Haltermann.

A este carburante se añadieron 50 mg/kg del producto de la reacción de condensación de anhídrido de ácido dodecenilsuccínico mezcla isomérica (número de CAS 26544-38-7) con tetraetilenpentamina (TEPA) (número de CAS 112-57-2), que se obtuvo tal como sigue:

25 A una solución de anhídrido de ácido dodecenilsuccínico se añadió gota a gota mezcla isomérica (1,0 eq., según el índice de saponificación) en nafta disolvente agotado se añadió gota a gota a 100°C tetraetilenpentamina (TEPA) (1,0 eq., M = 189,3 g/mol). A continuación se calentó hasta 170°C y se separó por destilación el agua generada. Después se añadió 2-etilhexanol, se enfrió y se purgó.

La cantidad de disolventes se seleccionó de modo que el producto tenía una concentración del 50% (p/p) en una mezcla de disolventes disolvente nafta naftaleno agotado/2-etilhexanol 4:1 (p/p).

#### 30 I. Ensuciamiento

El ensayo se llevó a cabo sin adición de acuerdo con la invención de compuestos y se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98-08 se llevó a cabo sin adición de zinc.

35 Después de la marcha de ensuciamiento se enfrió el motor y se arrancó de nuevo y se hizo funcionar en la marcha en vacío durante 5 minutos. Durante estos 5 minutos se calentó el motor. Se registró la temperatura de gas de escape de cada cilindro. Cuanto menor es la diferencia entre las temperaturas de gas de escape determinadas menor es la cantidad de IDID formados.

40 Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") en las salidas de cilindro después de 0 minutos ("ϑ 0") y después de 5 minutos ("ϑ 5"). Los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con valores promedio ("Δ") y las mayores desviaciones de Δ por abajo ("-") y por arriba ("+"), están resumidos en la siguiente visión de conjunto.

#### II. Limpieza

El ensayo se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98-08 se llevó a cabo sin adición de zinc.

45 Se añadieron 50 mg/kg del producto de la reacción de condensación de anhídrido de ácido dodecenilsuccínico con tetraetilenpentamina (TEPA) (producida tal como se ha descrito anteriormente) para la estimulación artificial de la formación de depósitos.

Asimismo se añadieron 100 mg/kg del producto producido de acuerdo con el ejemplo de síntesis 4 a la mezcla de carburante.

Se determinaron los siguientes resultados de ensayo:

## ES 2 689 347 T3

Después del ensuciamiento

9 0	Z1: 45°C	Z2: 47°C	Z3: 33°C	Z4: 45°C
9 5	Z1: 82°C	Z2: 104°C	Z3: 47°C	Z4: 113°C
$\Delta$ : 86,5°C (-39,5°C / +26,5°C)				

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

Después de la limpieza

9 0	Z1: 41°C	Z2: 41°C	Z3: 39°C	Z4: 43°C
9 5	Z1: 82°C	Z2: 81°C	Z3: 80°C	Z4: 82°C
$\Delta$ : 81,3°C (-1,3°C / +0,7°C)				

- 5 La desviación del valor medio de la temperatura de los gases de escape es baja, lo que apunta a la eliminación de IDID.

El resultado de ensayo después de la limpieza muestra que el uso de acuerdo con la invención de compuestos es muy efectivo en impedir la formación de IDID poliméricos y su eliminación.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un copolímero de olefina-ácido carboxílico polimerizable, en el que el copolímero contiene al menos un grupo lateral de ácido carboxílico libre en forma protonada o en forma de sal,
- i) en el que el copolímero puede obtenerse mediante
- 5 (1) copolimerización de
- a) al menos un anhídrido de ácido policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado con
- b) al menos una olefina polimerizable; y
- (2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial o completa con agua de los restos anhídrido del copolímero de la etapa (1), o al menos un compuesto hidroxílico, o al menos una amina primaria o secundaria, o mezclas de los mismos; con la formación de un derivado de copolímero que
- 10 contiene grupos carboxilo; o
- ii) en el que el copolímero puede obtenerse mediante
- (1) copolimerización de
- a) al menos un ácido mono- o policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado con
- 15 b) al menos una olefina polimerizable; y
- (2) derivatización posterior del copolímero de la etapa (1) mediante reacción parcial de los restos carboxilo del copolímero con al menos un compuesto hidroxílico, al menos una amina primaria o secundaria; o mezclas de los mismos, con la formación de un derivado de copolímero con contenido reducido de grupos carboxilo libres; o
- 20 iii) en el que el copolímero puede obtenerse mediante copolimerización de
- a) al menos un ácido mono- o policarboxílico polimerizable, etilénicamente insaturado con
- b) al menos una olefina polimerizable
- 25 como aditivo de carburante diésel para la reducción y/o la evitación de depósitos de inyector de diésel internos (IDID) en motores diésel de inyección directa.
2. Uso según la reivindicación 1, en motores diésel de inyección directa con sistemas de inyección Common-Rail.
3. Uso según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el copolímero es un producto de reacción que contiene copolímero o una fracción parcial que contiene copolímero del mismo.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 como aditivo para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) debida a K, Zn, Ca o Na (la denominada pérdida de potencia por K, Zn, Ca o Na).
- 30 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4 como aditivo de carburante diésel para la reducción y/o la evitación de depósitos de inyector de diésel internos (IDID) debidos a Na, Ca y/o K (los denominados IDID de jabones de Na, Ca o K).
6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico polimerizable es un anhídrido de ácido policarboxílico etilénicamente insaturado.
- 35 7. Uso según la reivindicación 6, en el que el anhídrido de ácido policarboxílico es el anhídrido de un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> etilénicamente insaturado.
8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina polimerizable es una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> y/o un polímero de elementos constructivos de  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> con al menos un doble enlace polimerizable y con un Mw en el intervalo de 56 a 10.000.
- 40 9. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico etilénicamente insaturado es un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> etilénicamente insaturado.
10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se usa un copolímero de olefina-ácido carboxílico, cuyos elementos constructivos de olefina se seleccionan entre  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> polimerizables.
- 45 11. Uso según la reivindicación 1, en el que se usa un copolímero de olefina-ácido carboxílico, cuyos elementos funcionales de ácido carboxílico se seleccionan entre ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> etilénicamente insaturado y ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o anhídridos de los mismos.

12. Uso según la reivindicación 1, en el que se usa un copolímero de olefina-ácido carboxílico, en el que la relación en moles de elemento funcional de olefina con respecto a elemento funcional de ácido carboxílico se encuentra en el intervalo de 0,8 : 1 a 2 : 1.

5 13. Uso según la reivindicación 1, en el que el copolímero está hidrolizado por completo o en más del 95 % en moles.

14. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero se añade al carburante diésel en una dosis en el intervalo de 10 a 5.000 ppm en peso, con respecto a la cantidad total de carburante diésel.

Etapa	Duración (minutos)	Velocidad del motor (rpm) ± 20	Carga (%)	Par motor (Nm) ± 5	Aire de refuerzo tras refrig. (°C) ± 3
1	2'	1750	(20)	62	45
2	7'	3000	(60)	173	50
3	2'	1750	(20)	62	45
4	7'	3500	(80)	212	50
5	2'	1750	(20)	62	45
6	10'	4000	100	*	50
7	2'	1250	(10)	25	43**
8	7'	3000	100	*	50
9	2'	1250	(10)	25	43**
10	10'	2000	100	*	50
11	2'	1250	(10)	25	43**
12	7'	4000	100	*	50
	Σ= 1 hora				

\* para el intervalo esperado véase el apéndice 06.5

\*\* solo objetivo

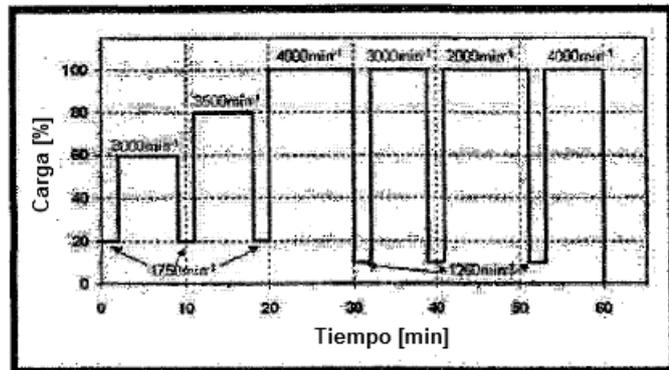


Fig.1