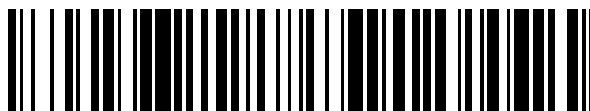


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 361**

51 Int. Cl.:

C10L 10/04 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)
C10L 10/08 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)
C10L 1/188 (2006.01)
C10L 1/232 (2006.01)
C10L 1/24 (2006.01)
C10L 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/EP2013/052373**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117616**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13702810 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2812418**

54 Título: **Salas de imidazolio como aditivos para carburantes y combustibles**

30 Prioridad:

10.02.2012 EP 12154837

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PERETOLCHIN, MAXIM;
VÖLKEL, LUDWIG;
BÖHNKE, HARALD;
HANSCH, MARKUS;
GASPAR, BORIS y
SEITZ, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 711 361 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

Sales de imidazolio como aditivos para carburantes y combustibles

La presente invención se refiere al uso de sales de imidazolio como aditivos para carburantes y combustibles, principalmente como aditivos detergentes para combustibles diésel, en particular para aquellos combustibles diésel que combustionan en motores diésel de inyección directa, principalmente en sistemas de inyección de riel común. La presente invención se refiere además a un concentrado aditivo y a una composición de carburante o combustible que contiene dichas sales de imidazolio. La presente invención además se refiere a nuevas sales de imidazolio y al uso en líquidos industriales.

En motores diésel de inyección directa, el combustible es inyectado y distribuido en forma ultrafina (nebulizado) por una boquilla de inyección de múltiples agujeros que alcanza directamente la cámara de combustión del motor, en lugar de ser introducida en una precámara o cámara de acción de remolino como en el caso del motor diésel convencional (cámara). La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su alto rendimiento para motores diésel y, sin embargo, en el bajo consumo de combustible. Además, estos motores logran un par de torsión muy alto incluso a velocidades bajas.

En la actualidad, esencialmente se emplean tres procedimientos para inyección del combustible directamente en la cámara de combustión del motor diésel: la bomba de inyección de distribuidor convencional, el sistema de bomba-boquilla (sistema de inyector unitario o sistema de bomba unitaria), y el sistema de riel común.

En el sistema de riel común, el combustible de diésel es transportado por una bomba con presiones de hasta 2000 bares (200000 kPa) a un conducto de alta presión, el riel común. Procedentes del riel común, los conductos de derivación corren a los diferentes inyectores que inyectan el combustible directamente en la cámara de combustión. La presión del carburante siempre se ajusta al riel común, lo cual permite una inyección múltiple o una forma de inyección específica. En los otros sistemas de inyección, por el contrario, sólo es posible una variación más pequeña en la inyección. La inyección en el riel común es dividida esencialmente en tres grupos: (1.) pre-inyección, por la cual se logra esencialmente una combustión más suave, de tal manera disminuyen ruidos de combustión ásperos ("de clavos") y el motor parece correr en silencio; (2.) inyección principal, que es responsable principalmente de un buen par de torsión; y (3.) post-inyección, que particularmente proporciona un valor de NO_x bajo. En esta post-inyección, por regla general el combustible no es combustionado, sino vaporizado por calor residual en el cilindro. La mezcla de gas de escape/combustible formada en tal caso es transportada al sistema de gas de escape, en donde el combustible, en presencia de catalizadores adecuados, actúa como un agente reductor para los óxidos de nitrógeno NO_x .

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

En los motores diésel modernos de riel común, en determinadas condiciones, por ejemplo, cuando se usan combustibles que contienen biodiésel o combustibles con impurezas de metal, tales como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos de metal, pueden formarse depósitos sobre los orificios del inyector, lo que afecta adversamente el rendimiento de inyección del combustible y, por lo tanto, perjudica el rendimiento del motor, es decir, reduce principalmente la potencia, pero en parte también empeora la combustión. La formación de depósitos se intensifica además por desarrollos adicionales en la construcción de los inyectores, principalmente por el cambio en la geometría de las boquillas (orificios cónicos, más estrechos, con salidas redondeadas). Para un funcionamiento óptimo duradero del motor y los inyectores, dichos depósitos en los orificios de las boquillas deben evitarse o reducirse mediante aditivos de combustible adecuados.

La solicitud internacional WO 2012/004300 (1) describe compuestos de nitrógeno cuaternizados, libres de ácido, como aditivos para combustible, que pueden obtenerse mediante la adición de un compuesto que contiene por lo menos un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno reactivo con un anhídrido y, además, por lo menos un grupo amino cuaternizable en un compuesto de anhídrido policarboxílico y la cuaternización subsiguiente con un epóxido en ausencia de ácido libre. Como compuestos que tienen un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno, reactivo con un anhídrido y, además, un grupo amino cuaternizable son adecuados principalmente poliaminas que tienen por lo menos un grupo amino primario o secundario y por lo menos un grupo amino terciario. Como anhídridos policarboxílicos se consideran principalmente ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico con un sustituyente de hidrocarbilo de cadena más larga. Dicho compuesto de nitrógeno cuaternizado es, por ejemplo, el producto de reacción, obtenido a 40 °C, de anhídrido poliisobutenilsuccínico con 3-(dimetilamino) propilamina, que es una semiamida poliisobutenilsuccínica y que es posteriormente cuaternizada con óxido de estireno en ausencia de ácido libre a 70 °C. Dichos compuestos de nitrógeno cuaternizado libres de ácido son principalmente adecuados como un aditivo para combustible para reducir o evitar depósitos en los sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, principalmente en sistemas de inyección de riel común, para reducir el consumo de combustible de motores

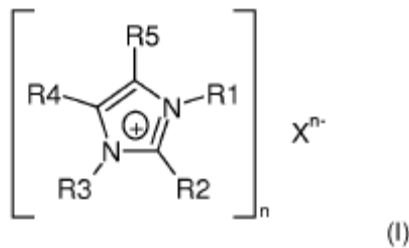
diésel de inyección directa, principalmente de motores diésel con sistemas de inyección de riel común, y/o para reducir al mínimo la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, principalmente en los motores diésel con sistemas de inyección de riel común.

5 La solicitud internacional de patente PCT/EP2011/071683 (2) describe politetrahydrobenzoxazinas y bistetrahidrobenzoxazinas como aditivos para combustible, que pueden obtenerse, en un primer paso de reacción, haciendo reaccionar sucesivamente una alquilendiamina de C₁ a C₂₀ que tiene dos funciones de amino primario, por ejemplo, 1,2-etilendiamina, con un aldehído de C₁ a C₁₂, por ejemplo, formaldehído, y un alcohol de C₁ a C₈ a una temperatura de 20 a 80 °C con desprendimiento y remoción de agua, en cuyo caso tanto el aldehído, como también el alcohol son usados en más de dos veces la cantidad molar en relación con la diamina; en un segundo paso de reacción, el producto de condensación obtenido de esa manera se hace reaccionar con un fenol que contiene por lo menos un sustituyente de cadena larga, por ejemplo, un residuo de ter.-octilo, n-nonilo, n-dodecilo o poliisobutilo, en proporción estequiométrica con respecto a la alquilendiamina empleada originalmente de 1,2 : 1 a 3 : 1, a una temperatura de 30 a 120 °C y opcionalmente, se calienta la bistetrahidrobenzoxazina así obtenida en un tercer paso de reacción a una temperatura de 125 a 280 °C por lo menos durante 10 minutos. Dichas politetrahydrobenzoxazinas y bistetrahidrobenzoxazinas son principalmente adecuadas como aditivo para combustible para reducir o evitar depósitos en los sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, principalmente en sistemas de inyección de riel común, para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, principalmente de motores diésel con sistemas de inyección de riel común, y/o para reducir al mínimo la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, principalmente en motores diésel con sistemas de inyección de riel común.

Sin embargo, los compuestos de nitrógeno cuaternizado libres de ácido y politetrahydrobenzoxazinas o bistetrahidrobenzoxazinas mencionados aún necesitan mejora en términos de sus propiedades como aditivos detergentes para carburantes y combustibles. Además, también deben tener un efecto anticorrosivo mejorado, una compatibilidad con aceite de motor mejorada y propiedades de baja temperatura mejoradas.

25 Por lo tanto, un objetivo fue proveer aditivos mejorados para carburante y combustible que ya no tengan los inconvenientes detallados del estado de la técnica.

Por consiguiente, el uso de sales de imidazolio de la fórmula general (1)



en la cual

- 30 las variables R1 y R3 independientemente entre sí representan un residuo orgánico,
 las variables R2, R4 y R5 independientemente entre sí significan hidrógeno o un residuo orgánico,
 X designa un anión
 seleccionado del grupo compuesto por carbonatos de alquilo, pseudohaluros, carboxilatos o el anión de triclanometamida
 35 y
 n representa el número 1, 2 o 3,
 donde los residuos orgánicos se seleccionan del grupo compuesto por residuos de alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo o heteroarilo, que contienen 1 a 20 átomos de carbono, así como residuos de poliisobutilo con 30 a 250 átomos de carbono,
 40 como aditivo detergente para combustibles diésel, como aditivo anti-asetamiento de cera (WASA) para carburantes de destilación media, principalmente carburantes diésel como mejoradores de propiedad lubricante para carburantes y combustibles o como modificador de fricción para gasolina.

45 Las sales de imidazolio del tipo (I) pertenecen -junto a, por ejemplo, sales de amonio cuaternarias, sales de piridinio, sales de piridazinio, sales de pirimidinio, sales de pirazinio, sales de pirazolio, sales de pirazolinio, sales de imidazolinio, sales de tiazolio, sales de triazolio, sales de pirrolidinio y sales de imidazolidinio - a los llamados

líquidos iónicos, por los cuales se entienden sales (es decir, compuestos de cationes y aniones) que, a presión normal, presentan un punto de fusión de menos de 200 °C, generalmente incluso de menos de 80 °C. Los líquidos iónicos contienen frecuentemente un compuesto orgánico en calidad de catión (catión orgánico). Dependiendo de la valencia del anión, además del catión orgánico, el líquido iónico puede contener otros cationes, como cationes de metal.

Las sales de imidazolio del tipo (I) son conocidas en su aplicación como detergentes dispersantes en formulaciones lubricantes. Esta manera, la publicación WO 2010/101801 A1 (3) describe detergentes iónicos solubles en aceite en calidad de componentes de aditivo en aceites lubricantes para motores de combustión; como ejemplos se mencionan, además de los sistemas iónicos de cadena abierta y detergentes de piridinio cuaternizados, fenolatos de imidazolio cuaternizados, cloruros de imidazolio y salicilatos de imidazolio.

En la publicación WO 2010/096168 A1 (4) se describen líquidos iónicos como sales de piridinio en calidad de aditivos para el control de la formación de depósitos sobre las superficies internas de motores de combustión. Sin embargo, a diferencia de la presente invención, tales aditivos se adicionan al aceite lubricante y no al combustible, el cual se emplea para operar estos motores. Además, la publicación WO 2010/096168 A1 no divulga explícitamente sales de imidazolio en calidad de aditivos de este tipo.

La publicación US 4 108 858 (5) divulga sales de amonio cuaternizadas, sustituidas con N-hidrocarbilo, de alto peso molecular, con un peso molecular de 350 a 3000 átomos de carbono para el grupo de hidrocarbilo en calidad de detergentes y dispersantes para carburantes como gasolinas y combustibles diésel y para aceites lubricantes. Como sales de amonio cuaternizadas, sustituidas con N-hidrocarbilo, de alto peso molecular se mencionan, además de sistemas de cadena abierta, sales de piperidinas, piperazinas, morfolinas y piridinas. Como residuos de hidrocarbilo de cadena más larga se consideran, por ejemplo, residuos de polibuteno o de polipropileno.

En una forma preferida de realización de la presente invención, las sales de imidazolio (I) se usan como aditivos detergentes para combustibles de diésel. En esta forma de realización, particularmente se prefieren los usos individuales de las sales de imidazolio (I) como aditivo para disminuir o impedir los depósitos en sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, principalmente sistema de inyección de riel común, para disminuir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, principalmente de motores diésel con sistemas de inyección de riel común y/o para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, principalmente en motores diésel con sistemas de inyección de riel común.

En otra forma preferida de realización, las sales de imidazolio (I) se usan como aditivo anti- asentamiento de cera (WASA) para combustibles de destilación media, principalmente combustibles diésel.

En otra forma preferida de realización, las sales de imidazolio (I) se usan como mejoradores de la capacidad de lubricación para carburantes y combustibles, principalmente como modificadores de fricción para gasolinas, así como aditivos para la propiedad de lubricación para carburantes y combustibles de destilación media.

Como residuos orgánicos para las variables R1 a R5 en las sales de imidazolio de la fórmula general (I) se consideran preferentemente residuos de alquilo de C₁ a C₂₀, principalmente residuos de alquilo de C₁- a C₁₂, ante todo residuos de alquilo de C₁ a C₈, por ejemplo, metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (ter.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, isotridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-icosilo, fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiloetil, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo.

Como residuos orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono para las variables R1 a R5 en las sales de imidazolio de la fórmula general (I) también son adecuados, además, residuo de cicloalquilo de C₃ a C₁₂, principalmente residuos de cicloalquilo de C₅ a C₇, por ejemplo, ciclopentilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 4-metil-1-ciclohexilo.

Como residuos orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono para las variables R1 a R5 en las sales de imidazolio de la fórmula general (I) también son adecuados, además, residuos de alqueno de C₂ a C₂₀, principalmente residuos de alqueno de C₃ a C₈, por ejemplo, vinilo, 2-propenilo (alilo), 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo.

Como residuos orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono para las variables R1 a R5 en las sales de imidazolio de la fórmula general (I) también son adecuados, además, residuos de cicloalquilo de C₃ a C₁₂, principalmente residuos de cicloalqueno de C₅ a C₇, por ejemplo, 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo.

Como residuos orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono para las variables R1 a R5 en las sales de imidazolio de la fórmula general (I) también son adecuados, además, residuos de arilo o hetero arilo con 3 a 20, principalmente 5 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo, 2-metil-fenilo (2-tolilo), 3-metilofenilo (3-tolilo), 4-metilofenilo (4-tolilo), 2-

etilofenilo, 3-etilofenilo, 4-etilofenilo, 2,3-dimetilofenilo, 2,4-dimetilofenilo, 2,5-dimetilofenilo, 2,6-dimetilofenilo, 3,4-dimetilofenilo, 3,5-dimetilofenilo, 4-fenilofenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo.

5 Los residuos orgánicos con 1 a 3000 átomos de carbono para las variables R1 a R5 pueden ser residuos generados de modo sintético o - principalmente en caso de residuos de alquilo y de alquenilo -residuos a base de compuestos que existen naturalmente. Estos últimos se derivan, ante todo, de glicéridos o ácidos grasos que existen naturalmente, por ejemplo, de ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o ácido de grasa de sebo. Residuos de este tipo a base de compuestos que existen naturalmente representan

10 Como residuos orgánicos para las variables R1 a R5 en las sales de imidazolio de la fórmula general (I) se consideran, además, preferentemente residuos de poliisobutilo con 30 a 250 átomos de carbono. Residuos de poliisobutilo de este tipo presentan pesos moleculares promedio de número M_n , determinados mediante cromatografía de permeación en gel, de 900 a 3000, de modo muy particularmente preferido de 900 a 1100. Los residuos de poliisobutilo pueden unirse directamente o por medio de un grupo metileno (-CH₂-) al anillo de imidazolio.

Por regla general se usan sales de imidazolio de la fórmula general (I), en la cual las variables R1 y R3 tienen los significados antes expuestos de un residuo orgánico y las variables R2, R4 y R5 significan hidrógeno.

20 En una forma preferida de realización de la presente invención se usan sales de imidazolio de la fórmula general (I) en la cual las variables R1 y R3 independientemente entre sí representan grupos alquilo de C₁ a C₂₀, grupos alquenilo de C₂ a C₂₀ y/o residuos de poliisobutilo con un peso molecular promedio de número (M_n) de 900 a 3000 y las variables R2, R4 y R5 significan respectivamente hidrógeno. En tal caso, estos grupos alquilo de C₁ a C₂₀ son residuos de hidrocarburos puros. Ejemplos típicos de residuos de hidrocarburo de C₁ a C₂₀ puros de este tipo son el residuo 2-etilhexilo y de alquilo graso de sebo.

25 Como aniones X en las sales de imidazolio de la fórmula general (I) se consideran, por ejemplo: carboxilatos, principalmente formiato, acetato, propionato, butirato o benzoato; mandelato; trifluoracetato; oleato; estearato; acrilato; metacrilato; maleinato; hidrógeno-citrato.

Por regla general, los aniones X se seleccionan del siguiente grupo:

- pseudohaluros, principalmente tiocianato y dicianamida;

30 • carboxilatos de la fórmula R^aCOO⁻, en la cual R^a representa un grupo alquilo de C₁ a C₆₀, un grupo alquenilo de C₂ a C₆₀, un grupo arilo de C₆ a C₆₀ o un grupo alquil-arilo o aril-alquilo de C₇ a C₆₀, de preferencia un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, un grupo alquenilo de C₂ a C₂₀, un grupo arilo de C₆ a C₂₀ o un grupo alquil-arilo o aril-alquilo de C₇ a C₂₀, ante todo un grupo alquenilo de C₂ a C₈, un grupo arilo de C₆ a C₁₂ o un grupo alquil-arilo o aril-alquilo de C₇ a C₁₄, principalmente representa acetato, aunque también formiato, butirato, acrilato, metacrilato, benzoato, fenilacetato u o-, m- o p-metilbenzoato;

35 • policarboxilatos de la fórmula R^b(COO⁻)_n, en la cual n representa el número 1, 2 o 3 y R^b significa un residuo de hidrocarburo n-valente con 1 a 60, principalmente 1 a 20, ante todo 1 a 14 átomos de carbono; residuos típicos de este tipo son malonato, succinato, glutarato, adipato, ftalato o tereftalato; además, como anión de policarboxilato también es adecuado el anión oxalato -OOC-COO⁻.

- tricrianometamida de la fórmula (CN)₃ C⁻.

40 De modo muy particularmente preferido, como anión X se usa un carbonato de alquilo, un pseudohaluro, un carboxilato o el anión de tricrianometamida. La carga n del anión X depende de su naturaleza y puede adoptar el valor 1, 2 o 3. Del modo más frecuente, n representa 1 o 2, principalmente 1.

Ejemplos particulares típicos de sales de imidazolio (I) son acetato de 1,3-dimetilimidazolio, acetato de 1,3-dietilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-propil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butilo-3-metilimidazolio, acetato de 1-pentil-3-metilimidazolio, acetato de 1-hexil-3-metilimidazolio, acetato de 1-octil-3-metilimidazolio, acetato de 1-(2-etilhexilo)-3-metilimidazolio, acetato de 1,3-di(2-etilhexilo)imidazolio, acetato de 1-decil-3-metilimidazolio, acetato de 1-(2-propilheptilo)-3-metilimidazolio, acetato de 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, acetato de 1,3-dimetilo-4,5-difenilimidazolio, acetato de 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, acetato de 1-metil-3-etilo-4,5-difenilimidazolio, metilcarbonato de 1,3-dimetilimidazolio, metilcarbonato de 1,3-dietilimidazolio, metilcarbonato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-propil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-butil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-pentil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-hexil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-octil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-(2-etilhexilo)-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1,3-di(2-etilhexilo)imidazolio, metilcarbonato de 1-decil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-(2-propilheptilo)-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, metilcarbonato de 1,3-dimetilo-4,5-difenilimidazolio, metilcarbonato de 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, metilcarbonato de 1-metil-3-etilo-4,5-difenilimidazolio.

Ejemplos particulares típicos para sales de imidazolio (I) con residuos de poliisobutenilo son acetato de 1-poliisobutil-3-metilimidazolio, acetato de 1-poliisobutil-3-etilimidazolio, acetato de 1-poliisobutil-3-propilimidazolio, acetato de 1-poliisobutil-3-butilimidazolio, acetato de 1-poliisobutil-3-(2-etilhexilo)imidazolio, acetato de 1,3-di(poliisobutilo)imidazolio, metilcarbonato de 1-poliisobutil-3-metilimidazolio, metilcarbonato de 1-poliisobutil-3-etilimidazolio, metilcarbonato de 1-poliisobutil-3-propilimidazolio, metilcarbonato de 1-poliisobutil-3-butilimidazolio, metilcarbonato de 1-poliisobutil-3-(2-etilhexilo)imidazolio, metilcarbonato de 1,3-di(poliisobutilo)imidazolio, tiocianato de 1-poliisobutil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-poliisobutil-3-etilimidazolio, tiocianato de 1-poliisobutil-3-propilimidazolio, tiocianato de 1-poliisobutil-3-butilimidazolio, tiocianato de 1-poliisobutil-3-(2-etilhexilo)imidazolio, tiocianato de 1,3-di(poliisobutilo)-imidazolio, 1-poliisobutil-3-metilimidazoliotricianometamida, 1-poliisobutil-3-etilimidazoliotricianometamida, 1-poliisobutil-3-propilimidazoliotricianometamida, 1-poliisobutil-3-butilimidazoliotricianometamida, 1-poliisobutil-3-(2-etilhexilo)imidazoliotricianometamida y 1,3-di(poliisobutilo)imidazoliotricianometamida.

Sales de imidazolio del tipo (I) con residuos de bajo peso molecular se venden en el comercio bajo la denominación Basionics™ de BASF SE.

La preparación de las sales de imidazolio del tipo (I) es corriente para el experto en la materia. Una ruta típica de síntesis parte de la formación de imidazol a partir de 1 mol de un compuesto de 1,2-dicarbonilo, 1 mol de una amina primaria sustituida de modo correspondiente, 1 mol de amoníaco y 1 mol de un aldehído; se realiza una N-alquilación con un medio de alquilación adecuado y el anión se intercambia luego, si se desea. Por ejemplo, a partir de glioxal o bencilo, una alquilamina o una alquilamina primaria de bajo peso molecular, por ejemplo, una alquilamina de C₁ a C₁₃, o una polisobutilamina, amoníaco y formaldehído se forma un N-alquil-4,5-difenilimidazol o un N-alquilimidazol o un N-poliisobutil-4,5-difenilimidazol o un N-poliisobutilimidazol y se alquila el segundo átomo de nitrógeno o no sustituido con un epóxido, tal como un óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno en presencia de ácido acético o con un carbonatos de dialquilo, en cuyo caso las sales de imidazolio presenta luego un anión acetato o un anión alquilo-carbonato. Para introducir un residuo de poliisobutilo en el segundo átomo de nitrógeno no sustituido, puede emplearse un epóxido de polisobuteno en calidad de agentes de alquilación.

Al preparar las sales de imidazolio del tipo (I) con variables R1 y R3 iguales, se hace reaccionar ventajosamente 1 mol de un compuesto de 1,2-dicarbonilo conjuntamente con 2 moles de una amina primaria sustituida de manera correspondiente y 1 mol de un aldehído opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado (por ejemplo, de ácido acético y agua, si debe obtenerse un acetato de imidazolio) en una síntesis de una etapa, generalmente a 20 hasta 120 °C, principalmente a 25 hasta 80 °C.

El carburante o combustible al que se adicionado una o varias sales de imidazolio (I) es una gasolina o un combustible de destilación media, sobre todo un combustible diésel. El carburante o combustible puede contener otros aditivos habituales ("co-aditivos") para el mejoramiento de la efectividad y/o la supresión del desgaste.

En el caso de combustibles diésel, estos son, en primer lugar, aditivos detergentes habituales, aceites portadores, mejoradores de flujo en frío, mejoradores de la capacidad de lubricación (Lubricity Improver), inhibidores de corrosión, desemulsionantes, desempañantes, antiespumantes, mejoradores de número de cetano, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metal, colorantes y/o disolventes.

En el caso de combustibles de gasolina, estos son ante todo mejoradores de la capacidad de lubricación (Friction Modifier), inhibidores de corrosión, desemulsionantes, desempañantes, antiespumantes, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metal, colorantes y/o disolventes.

Ejemplos típicos de co-aditivos adecuados son listados en las siguientes secciones.

Los aditivos detergentes habituales son preferentemente sustancias anfílicas que poseen al menos un residuo hidrocarbilo hidrófugo con un peso molecular promedio de número (M_n) de 85 a 20.000 y al menos una agrupación polar que se selecciona entre:

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

(Db) grupos nitro, opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo;

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

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

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

(Df) grupos polioxialquileo de C₂ a C₄, los cuales están terminados por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, en cuyo caso al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o terminados por grupos carbamato,

(Dg) grupos de ésteres de ácido carboxílico;

(Dh) grupos derivados de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amida y/o imido; y/o

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

El residuo hidrófugo de hidrocarbilo en los aditivos detergentes anteriores, el cual causa la suficiente solubilidad en el carburante o combustible, tiene un peso molecular promedio de número (M_n) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, de modo particularmente preferido de 300 a 5.000, mucho más preferible de 300 a 3.000, aún mucho más preferible de 500 a 2.500 y principalmente de 700 a 2.500, ante todo de 800 a 1500. Como residuos hidrófugos típicos de hidrocarbilo se toman en consideración principalmente residuos de polipropenilo, polibutenilo y poliiisobutenilo con un peso molecular promedio en número M_n respectivamente de preferencia de 300 a 5.000, de modo particularmente preferido de 300 a 3.000, mucho más preferible de 500 a 2.500, todavía mucho más preferible de 700 a 2.500 y principalmente de 800 a 1.500.

Como ejemplos de los grupos anteriores de aditivos detergentes pueden mencionarse los siguientes:

15 Aditivos que contienen mono- o poliamino (Da) son preferentemente polialquenmono- o polialquenpoliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivo (es decir, con enlaces dobles predominantemente terminales) o convencionales (es decir, con enlaces dobles predominantemente internos) con M_n = 300 a 5000, de modo particularmente preferido 500 a 2500 y principalmente 700 a 2500. Aditivos de este tipo a base de poliiisobuteno altamente reactivo, que pueden prepararse a partir del poliisobuteno, que puede contener hasta 20 %
20 en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductiva con amoníaco, monoaminas o poliaminas tales como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, son conocidos principalmente por la publicación EP-A 244 616. Si al preparar los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles preponderantemente internos (generalmente en la posición β y γ), se propone la ruta de preparación mediante cloración y aminación subsiguiente o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono para obtener carbonilo o un compuesto de carboxilo, y la aminación subsiguiente en condiciones reductoras (hidrogenantes). Para la aminación, aquí pueden emplearse aminas como amoníaco, monoaminas o las poliaminas antes mencionadas. Los aditivos correspondientes a base de polipropeno se describen principalmente en la publicación WO-A 94/24231.

30 Otros aditivos que contienen grupos particulares de monoamino (Da) 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 óxido de nitrógeno y oxígeno, tal como se describen principalmente en la publicación WO-A 97/03946.

Otros aditivos que contienen grupos particulares de monoamino (Da) son los compuestos que pueden obtenerse mediante reacción con aminas y deshidratación y reducción subsiguientes de los aminoalcoholes, tal como se describen principalmente en la publicación DE-A 196 20 262.

35 Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos del grado medio de polimerización P = 5 a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxido de nitrógeno y oxígeno, tal como se describen principalmente en la publicación WO-A96/03367 y en la publicación WO-A 96/03479. Estos productos de reacción representan por regla general mezclas de nitropoliisobuteno puro (por ejemplo, α,β-dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos
40 mezclados (por ejemplo, α-nitro-β-hidroxipoliisobuteno).

Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Dc) son principalmente productos de reacción de epóxido de polisobuteno que pueden obtenerse de preferencia a partir de un poliisobuteno que tiene enlaces dobles predominantemente terminales con M_n = 300 a 5000 con amoníaco, mono- o poliaminas, tal como se describen principalmente en la publicación EP-A 476 485.

45 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas de C₂ a C₄₀ con anhídrido de ácido maleico, con una masa molecular total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se han convertido total o parcialmente en las sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo y un residuo restante de los grupos carboxilo se han hecho reaccionar con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos principalmente por la publicación EP-A 307 815. Aditivos de este tipo sirven principalmente para impedir el desgaste del asiento de válvulas y pueden emplearse ventajosamente, tal como se ha
50 descrito en la publicación WO-A 87/01126, en combinación con detergentes habituales de combustible, como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

Los aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un éster de ácido sulfosuccínico, tal como se ha
55 descrito principalmente en la publicación EP-A 639 632. Aditivos de este tipo sirven principalmente para impedir el

desgaste del asiento de válvula y pueden emplearse ventajosamente en combinación con detergentes habituales de combustible, tales como poli(iso)buten-aminas o polieteraminas.

5 Los aditivos que contienen grupos de polioxilalquileo de C₂-C₄ (Df) son preferentemente poliéteres o poliéteraminas que pueden obtenerse mediante reacción de alcanoles de C₂ a C₆₀, alcanodíoles de C₆ a C₃₀, mono- o di-alquil(de C₂ a C₃₀)-aminas, alquil(de C₁ a C₃₀)-ciclohexanoles o alquil(de C₁ a C₃₀)-fenoles con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en caso de las polieteraminas mediante aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Productos de este tipo se describen principalmente en las publicaciones EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. En el caso de poliéteres, tales productos también cumplen con las propiedades de aceite portador. Ejemplos típicos de estos son butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol y butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los productos de reacción correspondientes con amoníaco.

10 Los aditivos que contienen grupos de éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con alcanoles o polioles de cadena larga, principalmente aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, tal como se describen principalmente en la publicación DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarboxílicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados ante todo representantes de cadena larga, por ejemplo, con 6 a 24 átomos de C. Representantes típicos de los ésteres son adipatos, tereftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Productos de este tipo también cumplen con las propiedades de aceite portador.

15 Los aditivos que contienen grupos derivados de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amida y/o imido, principalmente, (Dh) son preferentemente derivados correspondientes de anhídrido de ácido succínico sustituido con alquilo o alquenoilo y principalmente los derivados correspondientes del anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico los cuales pueden obtenerse mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = preferentemente 300 a 5000, de modo particularmente preferido 300 a 3000, de modo mucho más preferido 500 a 2500, de modo todavía mucho más preferido 700 a 2500 y principalmente 800 a 1500, con anhídrido de ácido maleico por una ruta térmica en una reacción eno o mediante el poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amida y/o imido son, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, amidas ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di- o poliaminas que, además de la función amida, presentan también grupos de amino libres, derivados de ácido succínico con una función de ácido y una función de amida, carboximidias con monoaminas, carboximidias con di- o poliaminas que, además de la función imida, también presentan grupos de amino libres, o diimidias que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Aditivos de combustibles de este tipo se describen principalmente en la publicación US-A 4 849 572. Preferiblemente son los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alquenoilo, o derivados de los mismos, con aminas y, de modo particularmente preferido, son los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o derivados de los mismos con aminas. En este caso, son de particular interés los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquiléniminas) como, principalmente, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina, las cuales presentan una estructura de imida.

20 Aditivos que contienen agrupaciones generadas por la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas (Di) 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 provenir de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = 300 a 5000. Este tipo de "bases de Mannich-poliisobuteno" se describen principalmente en la publicación EP-A 831 141.

25 Al combustible pueden agregarse uno o varios de los aditivos detergentes mencionados de los grupos (Da) a (Di) en una cantidad tal que la dosis de estos aditivos detergentes asciende preferentemente a 25 a 2500 ppm en peso, principalmente 75 a 1500 ppm en peso, ante todo 150 a 1000 ppm en peso.

30 Los aceites portadores usados conjuntamente como co-aditivos pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Aceites portadores minerales adecuados son fracciones obtenidas en el tratamiento de petróleo, tal como una base lubricante pesada (Brightstock) o aceites de base que tienen viscosidades como, por ejemplo, de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxilalcanoles. De modo igualmente útil es una fracción que se obtiene durante la refinación de aceite mineral, conocida como "hydrocrack oil" (aceite de hidro fraccionamiento) (corte de destilado al vacío con un intervalo de puntos de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, que puede obtenerse a partir de aceite mineral natural que ha sido hidrogenado catalíticamente a alta presión e isomerizado y también desparafinado). Igualmente son adecuadas mezclas de aceites portadores minerales antes mencionados.

35 Ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados son poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternaolefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico y de alcanoles de cadena larga.

Ejemplos de poliolefinas adecuadas son polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, ante todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

Ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados son preferentemente compuestos que contienen grupos de polioxialquileo de C_2 a C_4 , los cuales pueden obtenerse mediante reacción de alcoholes de C_2 a C_{60} , alcanodíoles de C_6 a C_{30} , mono- o dialquil(de C_2 a C_{30})-aminas, alquil(de C_1 a C_{30})-ciclohexanoles o alquil(de C_1 a C_{30})-fenoles con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno y/o de óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en caso de las polieteraminas, mediante aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Productos de este tipo se describen principalmente en las publicaciones EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4,877,416. Por ejemplo, como polieteraminas pueden usarse aminas de óxido de polialquileo de C_2 a C_6 o derivados funcionales de los mismos. Ejemplos típicos de estos son butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los productos correspondientes de reacción con amoníaco.

Ejemplos de ésteres de ácido carboxílico con alcoholes de cadena larga son principalmente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcoholes o polioles de cadena larga, tal como se describen principalmente en la publicación DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tri carboxílicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos; como alcoholes o polioles de éster son adecuados, ante todo, representantes de cadena larga que tienen, por ejemplo, 6 a 24 átomos de carbono. Cantantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitatos del isooctanol, isononanol, isodecanol y del iso-tridecanol, por ejemplo, ftalato de di-(n- o isotridecilo).

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

Ejemplos de aceites portadores sintéticos particularmente adecuados son poliéteres iniciados con alcohol que tienen aproximadamente 5 a 35, de preferencia aproximadamente 5 a 30, de modo particularmente preferido 10 a 30 y principalmente 15 a 30 unidades de óxido de alquileo de C_3 a C_6 , por ejemplo, unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y unidades de óxido de isobutileno o mezclas de los mismos, por molécula de alcohol. Ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados son alcoholes de cadena larga o fenoles de cadena larga sustituidos con alquilo, en cuyo caso el residuo de alquilo de cadena larga principalmente representa un residuo de alquilo de C_6 a C_{18} de cadena recta o ramificado. Como ejemplos particulares pueden mencionarse tridecanol y nonilfenol. Poliéteres iniciados con alcohol, particularmente preferidos, son los productos de reacción (productos de poli esterificación) de alcoholes de C_6 a C_{18} alifáticos monohídricos con óxidos de alquileo de C_3 a C_6 . Ejemplos de alcoholes de C_6 - C_{18} alifáticos monohídricos son hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonilalcohol, decanol, 2-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros de constitución y de posición. Los alcoholes pueden emplearse tanto en forma de isómeros puros, como también en forma de mezclas técnicas. Un alcohol particularmente preferido es tridecanol. Ejemplos de óxido de alquileo de C_3 a C_6 son óxido de propileno, como óxido de 1,2-propileno, óxido de butileno, como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. Entre estos particularmente se prefieren los óxidos de alquileo de C_3 a C_4 , es decir óxido de propileno como óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. Especialmente se usa óxido de butileno.

Otros aceites portadores sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, tal como se describen en la publicación DE-A 10 102 913.

Aceites portadores particulares son aceites portadores sintéticos, en cuyo caso particularmente se prefieren los poliéteres iniciados con alcohol que se han descrito previamente.

El aceite portador o la mezcla de diferentes aceites portadores se adicionan al combustible en una cantidad preferentemente de 1 a 1000 ppm en peso, de modo particularmente preferido de 10 a 500 ppm en peso y principalmente de 20 a 100 ppm en peso.

Mejoradores de flujo en frío que son adecuados como co-aditivos son, teóricamente, todos los compuestos orgánicos que son capaces de mejorar el comportamiento de flujo de combustibles y carburantes diésel de destilación media en el frío. De manera conveniente, estos tienen que presentar una solubilidad suficiente en aceite. Principalmente se toman en consideración los mejoradores de flujo en frío empleados para esto en destilados medios de procedencia fósil, es decir en caso de combustibles minerales diésel que son habituales ("middle distillate flow improvers", "MDFI"). Sin embargo, también pueden emplearse compuestos orgánicos que, al emplear en combustibles diésel habituales, presentan en parte o de manera preponderante las propiedades de un aditivo anti-aseñamiento de cera ("WASA"). Las sales de imidazolío (I) usadas según la invención presentan en combustibles de destilación media, principalmente en combustibles diésel, ellas mismas propiedades como WASA, lo cual, por supuesto, también es objeto de la presente invención. Los co-aditivos empleados como mejoradores de flujo en frío también pueden actuar de manera parcial o preponderante como agentes de nucleación. Pero también pueden emplearse mezclas de compuestos orgánicos efectivos como MDFI y/o efectivos como WASA y/o efectivos como agentes de nucleación.

El mejorador de flujo en frío se selecciona normalmente de:

(K1) copolímeros de una olefina de C_2 a C_{40} con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;

(K2) polímeros de peine;

(K3) polioxilquilenos;

5 (K4) compuestos de nitrógeno polares;

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

(K6) ésteres poli(met)acrílicos.

Es posible emplear mezclas de diferentes representantes de una de las clases respectivas (K1) a (K6), como también mezclas de representantes de las diferentes clases (K1) a (K6).

10 Monómeros adecuados de olefina de C_2 a C_{40} para los copolímeros de la clase (K1) son, por ejemplo, aquellos que tienen 2 a 20, principalmente 2 a 10 átomos de carbono, y que tienen 1 a 3, de preferencia 1 o 2, principalmente un enlace doble carbono-carbono. En el caso mencionado de último, el enlace doble carbono-carbono puede estar dispuesto tanto terminalmente (α -olefinas), como también internamente. Sin embargo, se prefieren las α -olefinas, de modo particularmente preferido las α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y ante todo etileno.

Los copolímeros de la clase (K1) el al menos otro monómero etilénicamente insaturado se selecciona preferentemente entre ésteres alquenílicos de ácido carboxílico, ésteres (met)acrílicos y otras olefinas.

20 Cuando las otras olefinas también son copolimerizadas, estas son preferentemente de peso molecular más alto que los monómeros de base de olefina de C_2 a C_{40} antes mencionados. Cuando se emplea etileno o propeno, por ejemplo, como monómero de base de olefina, como otras olefinas son adecuadas principalmente α -olefinas de C_{10} a C_{40} . En la mayoría de los casos las otras olefinas se copolimerizan solamente si también se emplean monómeros con funciones de éster de ácido carboxílico.

25 Ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son, por ejemplo, ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes de C_1 a C_{20} , principalmente alcoholes de C_1 - a C_{10} , ante todo con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, isobutanol, ter.-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, así como isómeros estructurales de los mismos.

30 Ésteres alquenílicos de ácido carboxílico son, 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 residuo de hidrocarbilo puede ser lineal o ramificado. Entre estos se prefieren los ésteres de vinilo. Entre los ácidos carboxílicos con residuo de hidrocarbilo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α con respecto al grupo carboxilo, en cuyo caso el átomo de carbono α es, de manera particularmente preferida, terciario; es decir que el ácido carboxílico que es un, así llamado, ácido neocarboxílico. De preferencia, no obstante, el residuo de hidrocarburo del ácido carboxílico es lineal.

35 Ejemplos de ésteres alquenílicos de ácido carboxílico son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, éster vinílico del ácido neopentanoico, éster vinílico de ácido hexanoico, éster vinílico de ácido neononanoico y los ésteres propenílicos correspondientes, en cuyo caso se prefieren los ésteres vinílicos. Un éster alquenílico de ácido carboxílico particularmente preferido es acetato de vinilo; copolímeros típicos resultantes de estos, pertenecientes al grupo (K1), son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA") que se emplean con mayor frecuencia. Copolímeros de etileno-acetato de vinilo que pueden emplearse de modo particularmente ventajoso y su preparación se describen en la publicación WO 99/29748.

40 Como copolímeros de la clase (K1) también son adecuados aquellos que contienen dos o más ésteres alquenílicos de ácido carboxílico, diferentes unos de otros, en forma copolimerizada, en cuyo caso estos se diferencian en la función alqueno y/o en el grupo de ácido carboxílico. Igualmente son adecuados copolímeros que contienen en forma copolimerizada, además del o de los ésteres alquenílicos de ácido carboxílico, al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico.

50 Como copolímeros de la clase (K1) también son adecuados terpolímeros de una α -olefina de C_2 a C_{40} , un éster alquílico de C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado que tiene 3 a 15 átomos de carbono y un éster alquenílico de C_2 a C_{14} de un ácido monocarboxílicos saturado que tiene 2 a 21 átomos de carbono. Terpolímeros de este tipo se describen en la publicación WO 2005/054314. Un terpolímero típico de este tipo se compone de etileno, éster 2-etilhexílico de ácido acrílico y acetato de vinilo.

Al menos uno o los otros monómeros etilénicamente insaturados están copolimerizados en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad preferentemente de 1 a 50 % en peso, principalmente de 10 a 45 % en peso y ante todo de 20 a 40 % en peso, con respecto al copolímero total. La fracción porcentual principal de las unidades de

monómero en los copolímeros de la clase (K1) proviene, por lo tanto, por regla general de las olefinas de base de C₂ a C₄₀.

Los copolímeros de la clase (K1) presentan de preferencia un peso molecular promedio de número M_n de 1000 a 20.000, de modo particularmente preferido de 1000 a 10.000 y principalmente de 1000 a 8000.

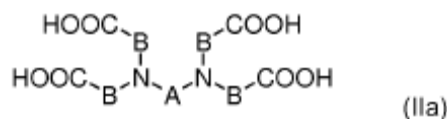
5 Polímeros de peine típicos del componente (K2) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la copolimerización del anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, con una α-olefina o un éster insaturado como acetato de vinilo, y esterificación subsiguiente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

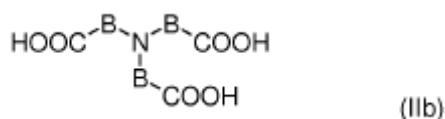
20 Polioxialquilenos adecuados como componente de la clase (K3) son, por ejemplo, ésteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno, ésteres-ésteres mixtos de polioxialquileno y mezclas de los mismos. Estos compuestos de polioxialquileno contienen preferiblemente al menos uno, de preferencia al menos dos grupos alquilo lineales que tienen respectivamente 10 a 30 átomos de carbono y un grupo de polioxialquileno que tiene un peso molecular promedio de número hasta de 5000. Compuestos de polioxialquileno de este tipo se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A 061 895 y en la publicación US 4 491 455. Compuestos particulares de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Además, son adecuados monoésteres y diésteres de polioxialquileno de ácidos grasos que tienen 10 a 30 átomos de carbono, tales como ácido esteárico o ácido behénico.

25 Compuestos de nitrógeno polares adecuados como componente de la clase (K4) pueden ser de naturaleza tanto iónica, como también no iónica y poseen preferentemente al menos uno, principalmente al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general >NR⁷, en la cual R⁷ representa un residuo de hidrocarbilo de C₈ a C₄₀. Los sustituyentes de nitrógeno también pueden estar presentes en forma cuaternizada, es decir en forma catiónica. Ejemplos de tales compuestos de nitrógeno son sales de amonio y/o amidas que pueden obtenerse mediante reacción de al menos una amina sustituida con al menos un residuo de hidrocarbilo con un ácido carboxílico que tiene 1 a 4 grupos carboxilo, o con un derivado adecuado del mismo. Las aminas contienen preferentemente al menos un residuo de alquilo lineal de C₈ a C₄₀. 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; aminas secundarias adecuadas para esto son, por ejemplo, dioctadecilamina y metilbehenilamina. Para esto también son adecuadas mezclas de aminas, principalmente mezclas de aminas accesibles a escala industrial, tal como aminas grasas o seboaminas hidrogenadas tal como se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Ácidos adecuados para la reacción son, por ejemplo, ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentan-1,2-dicarboxílico, ácido naftalindicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con residuos de hidrocarbilo de cadena larga.

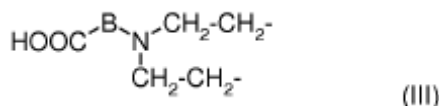
45 El componente de la clase (A4) es principalmente un producto de reacción, soluble en aceite, de poli(ácidos carboxílicos de C₂ a C₂₀), que presentan al menos un grupo amino terciario, con aminas primarias o secundarias. Los poli(ácidos carboxílicos de C₂ a C₂₀) que presentan al menos un grupo amino terciario, que sirven de fundamento a este producto de reacción, contienen preferentemente al menos 3 grupos carboxilo principalmente 3 a 12, ante todo 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los poliácidos carboxílicos presentan preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, principalmente son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están unidas de manera adecuada con los poliácidos carboxílicos, generalmente mediante uno o varios átomos de carbono y/o nitrógeno. De preferencia se enlazan a átomos terciario de nitrógeno que se unen mediante cadenas de hidrocarbilo en caso de varios átomos de nitrógeno.

50 El componente de la clase (K4) es preferentemente un producto de reacción, soluble en aceite, a base de un poli(ácido carboxílico de C₂ a C₂₀), que presenta al menos un grupo amino terciario, de las fórmulas generales IIa o IIb





en las cuales la variable A representa un grupo alquileo de C₂ a C₆ de cadena recta o ramificado o la agrupación de la fórmula III



- 5 y la variable B designa un grupo alquileo de C₁ a C₁₉. Los compuestos de la fórmula general IIa y IIb presentan principalmente las propiedades de un WASA.

Además, el producto de reacción, soluble en aceite, del componente (K4), principalmente el de la fórmula general IIa o IIb, es una amida, una sal de amida-amonio o una sal de amonio en la cual ninguno, uno o varios grupos de ácido carboxílico han sido convertidos a grupos amida.

- 10 Los grupos alquileo de C₂ a C₆, de cadena recta o ramificados, de la variable A son, por ejemplo, 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y principalmente 1,2-etileno. La variable A comprende preferiblemente 2 a 4, principalmente 2 o 3 átomos de carbono.

- 15 Los grupos alquileo de C₁ a C₁₉ de la variable B son, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, hexadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno y principalmente metileno. La variable B comprende preferentemente 1 a 10, principalmente 1 a 4 átomos de carbono.

- 20 Las aminas primarias y secundarias en calidad de reactantes para los poliácidos carboxílicos para la formación del componente (K4) son habitualmente monoaminas, principalmente mono aminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden seleccionarse de una gran cantidad de aminas que tienen residuos de hidrocarbilo, opcionalmente unidos entre sí.

- 25 Generalmente, estas aminas que sirven de fundamento para los productos de reacción, solubles en aceite, del componente (K4) son aminas secundarias presentan la fórmula general HN(R⁸)₂, en la cual las dos variables R⁸ independientemente entre sí significan respectivamente residuos de alquilo de C₁₀ a C₃₀, de cadena recta o ramificados, principalmente residuos de alquilo de C₁₄ a C₂₄. Estos residuos de alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena recta o ramificados sólo ligeramente. Por regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan, con respecto a sus residuos de alquilo de cadena más larga, de ácidos grasos de procedencia natural o de sus derivados. Preferentemente, los residuos R⁸ son iguales.

- 30 Las aminas secundarias mencionadas pueden enlazarse por medio de estructuras de amida o en forma de las sales de amonio a los poli ácidos carboxílicos; incluso sólo una parte también puede presentarse como estructuras de amida y otra parte como sales de amonio. De preferencia, se encuentran presentes sólo unos pocos grupos de ácido o ninguno. Los productos de reacción, solubles en aceite, del componente (K4) preferentemente se encuentran completamente en forma de estructuras de amida.

- 35 Ejemplos típicos de componentes (K4) de este tipo son productos de reacción del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminatetraacético o del ácido propilen-1,2-diamintetraacético respectivamente con 0,5 a 1,5 moles por un grupo carboxilo, principalmente 0,8 a 1,2 moles por grupo carboxilo, de dioleilamina, dipalmitinamina, dicocoamina, diestearilamina, dibehenilamina o principalmente diseboamina. Un componente (K4) particularmente preferido es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiamintetraacético y 4 moles de diseboamina hidrogenada.

- 40 Como otros ejemplos típicos para el componente (K4) pueden mencionarse las sales de N,N'-dialquilamonio de 2-N',N'-dialquilamidobenzoatos, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 2 moles de diseboamina, en cuyo caso esta última puede estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alqueniSPIRObis lactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo, diseboamina y/o seboamina, en cuyo caso las últimas dos pueden estar hidrogenadas o no hidrogenadas.

- 45 Otros tipos de estructura 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 se describen en la publicación WO 93/18115.

Ácidos sulfo carboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados, adecuados como mejoradores de flujo en frío del componente de la clase (K5) son, por ejemplo, las carboxamidas solubles en aceite y los ésteres carboxílicos del

ácido orto-sulfobenzoico en los cuales la función de ácido sulfónico se encuentra presente como sulfonato con cationes de amonio sustituidos con alquilo, tal como se describen en la publicación EP-A 261 957.

5 Poli(met)acrilatos adecuados como mejoradores de flujo en frío del componente de la clase (K6) son tanto homo-, como también copolímeros de acrilatos y metacrilatos. Se prefieren copolímeros de al menos dos(met) acrilatos diferentes uno de otro, que se diferencian con respecto al alcohol esterificado. El copolímero contiene
10 opcionalmente, además, otro monómero olefinicamente insaturado en forma copolimerizada. El peso molecular promedio de número del polímero asciende preferentemente a 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferido es un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de alcoholes de C₁₄-C₁₅ saturados, donde los grupos ácidos son neutralizados con seboamina hidrogenada. Los poli(met)acrilatos adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación WO 00/44857.

Al combustible de destilación media o al combustible diésel se agrega el mejorador de flujo en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de flujo en frío en una cantidad total preferentemente de 10 a 5000 ppm en peso, de modo particularmente preferido de 20 a 2000 ppm en peso, de modo mucho más preferido de 50 a 1000 ppm en peso y principalmente de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo, de 200 a 500 ppm en peso.

15 Mejoradores de la capacidad de lubricación adecuados como co-aditivos (Lubricity Improver bzw. Friction Modifier) se basan habitualmente en ácidos grasos o ésteres de ácido graso. Ejemplos típicos son el ácido graso de sebo como se describe, por ejemplo, en la publicación WO 98/004656, y monooleato de glicerilo. Como tales mejoradores de capacidad de lubricación también son adecuados los productos de reacción a partir de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo, triglicéridos y alcanolaminas que se describen en la publicación US 6 743 266 B2.

20 Inhibidores de corrosión adecuados como co-aditivos son, por ejemplo, ésteres de ácido succínico, ante todo con polioles, derivados de ácido graso, por ejemplo, oleatos, ácidos grasos oligomerizados, etanolaminas sustituidas, sarcosina N-acilada, derivados de imidazolina, por ejemplo, aquellos que tienen un grupo alquilo en posición 2 y un residuo orgánico funcional en el átomo de nitrógeno trivalente (un derivado de imidazolina típico es el producto de
25 reacción de ácido oleico en exceso con dietilentriamina), y productos que se venden bajo el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o Hi-TEC 536 (Ethyl Corporation). Los derivados de imidazolina mencionados son particularmente efectivos como inhibidores de corrosión cuando se combina en esta aplicación con una o varias carboxamidas que tienen una o varias funciones de carboxamida en la molécula y con residuos de cadena más larga en los nitrógenos de la amida, por ejemplo, con el producto de reacción del anhídrido maleico con una amina de cadena larga en proporción equimolar.

30 Desemulsionantes adecuados como co-aditivos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de fenol- y naftaleno-sulfonatos sustituidos con alquilo y las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos grasos, además compuestos neutros como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, etoxilato de ter-butilfenol o etoxilato de ter.-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo, incluso en forma de copolímeros de
35 bloques de EO/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

Desempañantes adecuados como co-aditivos son, por ejemplo, condensados alcoxilados de fenol-formaldehído como, por ejemplo, los productos disponibles bajo los nombres comerciales NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

40 Antiespumantes adecuados como co-aditivos son, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter como, por ejemplo, los productos disponibles bajo los nombres comerciales TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhone Poulenc).

Mejoradores de número de cetano adecuados como co-aditivos son, por ejemplo, nitratos alifáticos como nitratos de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo, así como peróxidos como peróxido de di-ter-butilo.

45 Antioxidantes adecuados como co-aditivos son, por ejemplo, fenoles sustituidos, es decir estéricamente impedidos como 2,6-diter.-butilfenol, 2,6-di-ter.-butil-3-metilfenol o los productos vendidos bajo el nombre comercial IRGANOX® (BASF SE), por ejemplo, 2,6-di-ter.-butilo4-alcoxycarboniletilofenol (IRGANOX L135), y fenilendiaminas como N,N'-disec.-butil-p-fenilendiamina.

50 Desactivadores de metal adecuados como co-aditivos son, por ejemplo, derivados de ácido salicílico como N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina o los productos vendidos bajo el nombre comercial IRGAMET® (BASF SE) a base de triazoles y lutriazoles N-sustituidos.

55 Disolventes adecuados para usar conjuntamente son, por ejemplo, disolventes orgánicos apolares como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo, tolueno, xilenos, "white spirit" y productos que se venden bajo el nombre comercial SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo, alcoholes como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol, así como ésteres de ácido carboxílico con grupos alquilo de cadena más larga, tales como ésteres metílicos de ácido graso de C₁₂ a C₂₀. Disolventes de este tipo generalmente pasan al carburante o combustible, principalmente al combustible diésel, con las sales de imidazolio (I) y los co-aditivos antes mencionados que, para un mejor manejo, deben disolverse o diluirse.

Las sales de imidazolio (I) que han de usarse según la invención son adecuadas de manera sobresaliente como aditivo a un carburante o un combustible y pueden emplearse teóricamente en cualquier carburante o combustible. Éstas provocan toda una serie de efectos ventajosos durante la operación de motores de combustión con carburante son combustibles. Las sales de imidazolio (I) a usarse según la invención se emplean preferiblemente en combustibles de destilación media, principalmente combustibles diésel.

Por lo tanto, también es objeto de la presente invención una composición de carburante combustible, principalmente una composición combustible de destilación media, con un contenido efectivo de sales de imidazolio (I) a usarse según la invención como aditivo para lograr efectos ventajosos durante la operación de motores de combustión, por ejemplo, de motores diésel, principalmente de motores diésel de inyección directa, ante todo de motores diésel con sistemas de inyección de riel común, además de la cantidad principal de un carburante o combustible usual de base. Este contenido efectivo (dosis) se encuentra por regla general en 10 a 5000 ppm en peso, de preferencia en 20 a 1500 ppm en peso, principalmente en 25 a 1000 ppm en peso, ante todo en 30 a 750 ppm en peso, cada caso con respecto a la cantidad total de carburante o combustible.

Combustibles de destilación media, como combustibles diésel o aceites de calentamiento son preferentemente refinados de petróleo que tienen habitualmente un intervalo de puntos de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son generalmente destilados con un punto a 95 % hasta de 360 °C o incluso más alto. Pero estos también pueden ser los llamados "Ultra Low Sulfur Diésel" (diésel de azufre ultra bajo) o "City Diésel", caracterizados por un punto a 95 %, por ejemplo, de máximo 345 °C y un contenido de azufre de máximo 0,005 % en peso o por un punto a 95 %, por ejemplo, de 285 °C y un contenido de azufre de máximo 0,001 % en peso. Además de los carburantes de destilación media, minerales, o combustibles diésel, que pueden obtenerse mediante destilación también son adecuados aquellos que pueden obtenerse mediante gasificación de carbón o licuefacción de gas [combustibles de "gas to liquid" (GTL)] o por licuefacción de biomasa [combustibles de "biomass to liquid" (BTL)]. También son adecuadas mezclas de los combustibles de destilación media, o combustibles diésel, antes mencionados con combustibles renovables tales como biodiésel o bioetanol.

Las calidades de los aceites de calentamiento y de los combustibles diésel se establecen detalladamente, por ejemplo, en DIN 51603 y EN 590 (cf. también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, página 617 y siguientes).

Las sales de imidazolio (I) a usar según la invención pueden emplearse, además de su uso en los combustibles de destilación media antes mencionados de origen fósil, vegetal o animal que esencialmente representan mezclas de combustibles, también en mezclas de dichos destilados medios con aceites biocombustibles (biodiésel). Mezclas de este tipo están comprendidas también en el contexto de la presente invención bajo el término "combustible de destilación media". Estas son habituales en el comercio y contienen generalmente los aceites biocombustibles en cantidades inferiores, normalmente en cantidades de 1 a 30 % en peso principalmente de 3 a 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceites biocombustible.

Los aceites biocombustibles por regla general se basan en ésteres de ácido graso, generalmente en ésteres de alquilo de ácidos grasos que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres de alquilo habitualmente se entienden ésteres de alquilo inferior, principalmente ésteres de alquilo de C₁ a C₄, que pueden obtenerse por transesterificación de los glicéridos que existen en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, principalmente triglicéridos, por medio de alcoholes inferiores, por ejemplo, etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Ésteres de alquilo inferior típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales que se usan como aceite biocombustible o componentes del mismo son, por ejemplo, éster metílico de girasol, éster metílico de aceite de Palma ("PME"), éster metílico de aceite de soja ("SME") y principalmente éster metílico de aceite de colza ("RME").

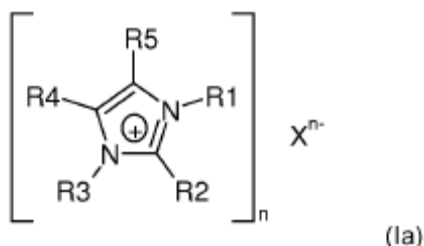
Los combustibles de destilado medio o combustibles diésel son muy preferiblemente aquellos que tienen un contenido de azufre bajo, es decir, que tienen un contenido de azufre menor que 0,05 % en peso, preferiblemente menor que 0,02 % en peso, muy principalmente menor que 0,005 % en peso y especialmente menor que 0,001 % en peso de azufre.

Los combustibles de gasolina útiles incluyen todas las composiciones de combustible de gasolina comerciales. Un representante típico que se menciona aquí es el combustible de base Eurosuper según EN 228 que es habitual en el mercado. Además, las composiciones de gasolina de la especificación según la publicación WO 00/47698 también son campos de aplicación posibles para la presente invención.

También es objeto de la presente invención un concentrado de aditivo que, en combinación con al menos otro aditivo de combustible y carburante, principalmente con al menos otro aditivo de combustible diésel, contiene al menos una sal de imidazolio (I) a usarse según la invención. Un concentrado de aditivo de este tipo habitualmente contiene 10 a 60 % en peso de al menos un disolvente o diluyente que puede ser un disolvente antes mencionado o el carburante o combustible mismo. Preferentemente, el concentrado de aditivo según la invención contiene, además de al menos una sal de imidazolio (I) a usarse según la invención, además al menos un aditivo detergente de los grupos antes mencionados (Da) a (Di), principalmente al menos un aditivo detergente del tipo (Dh), así como, por regla general, adicionalmente también al menos un mejorador de capacidad de lubricación y/o un inhibidor de corrosión y/o un desemulsionante y/o un desempañante y/o un antiespumante y/o un mejorador de número de

cetano y/o un antioxidante y/o un desactivador de metal en las relaciones de cantidad respectivamente habituales para estos.

- 5 Las sales de imidazolio (I) a usarse según la invención son adecuadas principalmente como aditivo en composiciones carburantes o combustibles, principalmente en combustibles diésel, para superar los problemas expuestos al principio en motores diésel de inyección directa, ante todo en aquellos con sistemas de inyección de riel común (Common-Rail). Puesto que algunas de las sales de imidazolio descritas representan nuevas sustancias, son igualmente objeto de la presente invención las sales de imidazolio de la fórmula general (Ia)



en la cual

- 10 una de las variables R1 o R3 o ambas variables R1 y R3 independientemente entre sí representan un residuo de poliisobutilo con un peso molecular promedio de número de 900 a 3000,
- las otras variables R1 o R3 significan un residuo alquilo con 1 a 13 átomos de carbono o un residuo alquenilo con 2 a 13 átomos de carbono,
- y
- 15 las variables R2, R4 y R5 independientemente entre sí significan hidrógeno, un residuo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono o un residuo alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono,
- X designa un anión y
- n representa el número 1, 2 o 3,
- 20 en cuyo caso las variables mencionadas R1 a R5, X y n tienen los significados particulares pertinentes en intervalos preferidos antes mencionados.

- Las nuevas sales de imidazolio de la fórmula general (Ia) son adecuadas, además de su posibilidad de uso como aditivos para carburantes y combustibles, principalmente como aditivos detergentes para combustibles diésel, también para el mejoramiento de las propiedades de consumo de líquidos industriales minerales y sintéticos no acuosos. Por líquidos industriales no acuosos que pueden contener en un caso particular fracciones de agua, pero
- 25 cuyo efecto esencial no se basa en los componentes no acuosos, deben entenderse aquí los materiales lubricantes, agentes de lubricación y aceites lubricantes en el sentido más amplio, principalmente aceites de motor, aceites de transmisión, aceites para ejes, líquidos hidráulicos, aceites hidráulicos, líquidos para compresores, aceites para compresores, aceites de circulación, aceites para turbinas, aceites para transformadores, aceites para motores a gas, aceites para turbinas eólicas, aceites para deslizamiento, grasas lubricantes, materiales lubricantes de enfriamiento, aceites anti-desgaste para cadenas y sistemas transportadores, líquidos para tratamiento de metal,
- 30 lubricantes compatibles con alimentos para el tratamiento industrial de alimentos, así como aceites de cocina para estufas, estabilizadores y peladores a vapor. Las propiedades de uso que se mejoran por medio de las sales de imidazolio (Ia) son principalmente el efecto lubricante, el desgaste por fricción, la vida útil, la protección anticorrosiva, la protección antimicrobiana, la capacidad desemulsionante con respecto a una separación más fácil de agua y de impurezas, así como la capacidad de filtrado.
- 35

La invención se describirá ahora por medio de los siguientes ejemplos de realización:

Ejemplos

Preparación de acetato de 1,3-di(2-etilhexil)imidazolio

- 40 300,3 g (3,0 moles) de una solución acuosa al 30 % en peso de formaldehído, 435,3 g (3,0 moles) de glioxal y 180,2 g (3,0 moles) de ácido acético anhidro se cargaron inicialmente en un matraz y se mezclaron lentamente, agitando a temperatura ambiente, con 791,3 g (6,0 moles) de 2-etilhexilamina al 98 % en peso. En esto, la temperatura de la mezcla de reacción subió rápidamente a 38 °C y se mantuvo allí por medio de un enfriamiento con baño de hielo hasta el final de la adición de lámina. A continuación, siguió revolviéndose durante 5 horas a 80 °C. Después de separar la fase acuosa superior se obtuvieron 1038,4 g de acetato de 1,3-(2-etilhexilo)imidazolio.

Preparación de acetato de 1,3-di(poliisobutilo)imidazolio

De manera análoga a la preparación antes descrita del acetato de 1,3-di(2-etilhexilo)imidazolio, a partir de 3,0 moles de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso, 3,0 moles de glioxal, 3,0 moles de ácido acético anhidro y 6,0 moles de poliisobutilamina $C_4H_9-(C_4H_8)_x-CH_2NH_2$ con $x = 17-18$ (producto comercial Kerocom® PIBA de la BASF SE) se obtuvo acetato de 1,3-di(poliisobutilo)imidazolio.

Ejemplos de aplicación

Para investigar la influencia de los aditivos en el desempeño de los motores diésel de inyección directa se usó el ensayo de motores DW 10 como procedimiento de ensayo en el cual se determina la pérdida de potencia ("powerloss") mediante depósitos en el sector en el motor diésel de Common Rail de conformidad con el procedimiento de ensayo oficial CEC F-098-08.

La pérdida de potencia es una medida directa de la formación de depósitos en los inyectores.

Fue usado un motor diésel de inyección directa con sistema Common-Rail según los procedimientos de ensayo CEC F-098-08. Como combustible fue empleado un combustible diésel habitual en el comercio de la compañía Haltermann (DF-79-07/5). Para inducir artificialmente la formación de depósitos en los inyectores se agregó 1 ppm de zinc en forma de una solución de didodecanoato de zinc. Los resultados ilustran la pérdida de potencia relativa a 4000 rpm, medida durante una operación sostenida durante 12 horas. El valor "t0" indica la potencia ("power") en kW al inicio del ensayo y el valor "t12" indica la potencia en kW al final del ensayo.

Como aditivos a usarse según la invención se emplearon las siguientes sales de imidazolio:

- (I.1) acetato de 1-etil-3-metilimidazolio
- (I.2) acetato de 1-butil-3-metilimidazolio
- (I.3) metilcarbonato de 1-octil-3-metilimidazolio
- (I.4) acetato de 1,3-di(2-etilhexil)imidazolio

Los compuestos (I.1) y (I.2) son productos comerciales; el compuesto (I.3) fue preparado a partir de N-octilimidazol mediante cuaternización con dimetilcarbonato en forma de solución al 30 % en peso en metanol según un procedimiento de síntesis habitual; el compuesto (I.4) fue preparado según la instrucción de síntesis indicada anteriormente.

En las operaciones de ensayo realizadas, los aditivos (I.1) y (I.2) fueron empleados como sustancias puras los aditivos (I.3) y (I.4) fueron empleados en forma de soluciones. Las dosis indicadas se refieren al ingrediente activo.

Los resultados de las determinaciones de potencia o de pérdida de potencia de las operaciones de ensayo de motores DW10 se recopilan en la siguiente tabla:

| Aditivo | Dosis [ppm en peso] | t0 [kW] | t12 [kW] | Pérdida de potencia [%] |
|---------|---------------------|---------|----------|-------------------------|
| sin | 0 | 93,9 | 88,8 | -5,4 |
| (I.1) | 100 | 98,9 | 98,0 | -0,9 |
| (I.2) | 100 | 97,1 | 97,0 | -0,1 |
| (I.2) | 30 | 95,2 | 94,4 | -0,8 |
| (I.3) | ..33 | 96,9 | 97,2 | +0,3 |
| (I.4) | 50 | 95,8 | 95,1 | -0,7 |

Con los aditivos (I.2) y (I.4) se realizó adicionalmente una operación de ensuciamiento y de limpieza de acuerdo con el ensayo DW10. Para este propósito, primero fue operado el motor diésel de inyección directa con sistema de riel común que se usó con el mismo combustible diésel habitual en el comercio (con un contenido de 1 ppm de zinc en forma de solución de didodecanoato de zinc) durante 12 horas sin aditivo detergente, en cuyo caso el valor t para la potencia en el experimento con (I.2) primero cayó paulatinamente de 96,2 kW a 89,8. Después de agregar 30 ppm en peso del aditivo (I.2) y de seguir operando durante 5 horas, el valor t para la potencia volvió aumentar a 95,7 kW, en cuyo caso el salto más grande para t se efectuó durante las primeras dos horas después de adicionar (I.2) (después de 1 hora t = 91,4 kW, después de 2 horas t = 94,5 kW).

En el experimento con el aditivo (I.4), la potencia cayó de 98,4 kW a 93,9 kW en las primeras 13 horas de operación sin aditivo. Después de agregar 50 ppm en peso del aditivo (I.4) y seguir operando durante 12 horas, el valor t para la potencia volvió aumentar a 96,3 kW, en cuyo caso el salto más grande en potencia se efectuó durante las primeras dos horas después de agregar (I.4) (después de seguir disminuyendo el valor después del cambio de

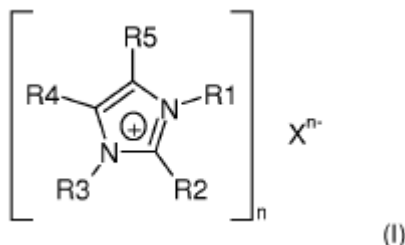
ES 2 711 361 T3

combustible a 92,8kW, la potencia volvió aumentar después de una hora a $t = 94,5$ kW, después de 2 horas a $t = 95,5$ kW).

- 5 Con el aditivo (I.4) también se usó un ensayo de motor "keep clean" (de mantenimiento limpio) según el procedimiento de ensayo CEC F-23-01 con el motor PSA XUD-9 A. el aditivo se usó con una dosis de 50 ppm en un combustible diésel comercial de la compañía Haltermann (DF-79-07/5). En comparación, el motor fue operado en una operación de ensayo separada con el mismo combustible diésel sin aditivo. La "Flow restriction" (restricción de flujo) a 0,1 mm de "Needle elevation" (elevación de agujas) en el combustible sin aditivo ascendió a 63 % y con 50 ppm en peso de aditivo (I.4) a -32 %.

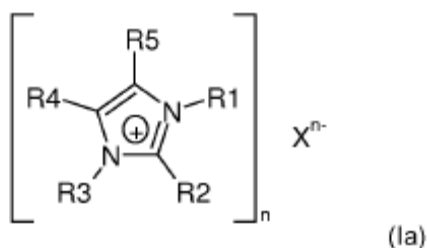
REIVINDICACIONES

1. Uso de sales de imidazolio de la fórmula general (I)



en la cual

- 5 las variables R1 y R3 independientemente entre sí representan un residuo orgánico,
 las variables R2, R4 y R5 independientemente entre sí significan hidrógeno o un residuo orgánico,
 X designa un anión,
 seleccionado del grupo que se compone de carbonatos de alquilo, pseudohaluros, carboxilatos o el anión
 tricianometamida
- 10 y
 n representa los números 1, 2 o 3,
 en donde los residuos orgánicos se seleccionan del grupo que se compone de residuos de alquilo,
 cicloalquilo, alquenoilo, ciclo-alquenoilo, arilo o heteroarilo, que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, así
 como residuos de poliisobutilo con de 30 a 250 átomos de carbono,
- 15 como aditivo detergente para combustibles diésel, como aditivo Wachs-Anti-Settling (WASA) (anti-
 asentamiento de cera) para combustibles de destilado medio, principalmente combustibles diésel, como
 mejoradores de la capacidad de lubricación para carburantes y combustibles o como modificador de fricción
 para combustibles de gasolina.
- 20 2. Uso de sales de imidazolio (I) según la reivindicación 1 como aditivo para reducir o evitar depósitos en sistemas
 de inyección de motores diésel de inyección directa, para reducir el consumo de combustible de motores diésel de
 inyección directa y/o para reducir al mínimo la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección
 directa.
- 25 3. Uso de sales de imidazolio (I) según la reivindicación 1 como aditivo para reducir o evitar depósitos en sistemas
 de inyección en sistema de inyección de riel común (Common-Rail), para reducir el consumo de combustible de
 motores diésel con sistema de inyección de Common-Rail, y/o para reducir al mínimo la pérdida de potencia
 (powerloss) en motores diésel con sistema de inyección de Common-Rail.
- 30 4. Uso de sales de imidazolio (I) según las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales las variables R1 y R3,
 independientemente entre sí, representan grupos de alquilo de C₁ a C₂₀, grupos de alquenoilo de C₂ a C₂₀ y/o
 residuos de poliisobutilo con un peso molecular promedio en número de 900 a 3000 y las variables R2, R4 y R5
 significan en cada caso hidrógeno.
5. Concentrado de aditivo que contiene, en combinación con al menos otro aditivo de carburante o combustible,
 especialmente con al menos otro aditivo de combustible diésel, al menos una sal de imidazolio (I) según las
 reivindicaciones 1 o 4.
- 35 6. Composición carburante o combustible que contiene de 10 a 5000 ppm en peso de al menos una sal de imidazolio
 (I) según las reivindicaciones 1 o 4.
7. Sales de imidazolio de la fórmula general (Ia)



5 en la cual una de las variables R1 o R3 o ambas variables R1 y R3 independientemente entre sí representan un residuo de poliisobutilo con un peso molecular promedio de número de 900 a 3000 y las variables R2, R4 y R5 independientemente entre sí significan hidrógeno, un residuo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono o un residuo alqueno con 2 a 20 átomos de carbono,

las otras variables R1 o R3 significa un residuo alquilo con 1 a 13 átomos de carbono o un residuo alqueno con 2 a 13 átomos de carbono,

X designa un anión y

n representa los números 1, 2 o 3.

10 8. Uso de sales de imidazolio de la fórmula general (Ia) según la reivindicación 7 para mejorar el efecto lubricante, el desgaste por fricción, la vida útil, la protección anticorrosión, la protección antimicrobiana, la capacidad
15 desemulsionante en cuanto a una separación más fácil de agua e impurezas, así como la capacidad de filtración de materiales lubricantes, agentes de lubricación y aceites lubricantes, líquidos de tratamiento de metales, lubricantes compatibles con alimentos para el tratamiento industrial de los alimentos, así como aceites de cocina para estufas, esterilizadores y peladores de vapor.

20 9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque los materiales lubricantes, agentes de lubricación y aceites lubricantes se seleccionan del grupo que se compone de aceites para motor, aceites para transmisión, aceites para ejes, fluidos hidráulicos, aceites hidráulicos, líquidos para compresor, aceites para compresor, aceites de circulación, aceites para turbinas, aceites para transformador, aceites para motores a gas, aceites para turbinas eólicas, aceites para deslizamiento, grasas lubricantes, materiales lubricantes para enfriamiento y aceites para protección anti-desgaste para cadenas y sistemas transportadores.