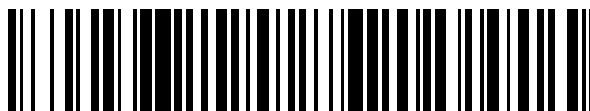


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 102**

51 Int. Cl.:

C10L 1/22 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)
C10M 133/08 (2006.01)
C10M 149/12 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2012 PCT/EP2012/071844**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13064689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2012 E 12780216 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2773729**

54 Título: **Uso de polieteraminas cuaternizadas como aditivo en combustibles y lubricantes**

30 Prioridad:

04.11.2011 EP 11187959

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

01.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HANSCH, MARKUS;
BÖHNKE, HARALD;
VÖLKEL, LUDWIG;
WALTER, MARC y
GRABARSE, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 726 102 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 polieteraminas cuaternizadas como aditivo en combustibles y lubricantes

5 Aquí se describen nuevas polieteraminas cuaternizadas y su preparación, así como el uso de estos compuestos como aditivo de combustibles y lubricantes. La presente invención se refiere al uso de estos compuestos de nitrógeno cuaternizados como aditivo de combustible para reducir o impedir sedimentaciones en los sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa, principalmente en sistemas de inyección de conducto común [common rail], para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, principalmente de motores diésel con sistemas de inyección common rail, y/o para minimizar la pérdida de potencia (power loss) en motores diésel de inyección directa, principalmente en motores diésel con sistemas de inyección common rail. Aquí también se describen paquetes aditivos que contienen estas polieteraminas; así como, por lo tanto, combustibles y lubricantes con aditivos. La invención también se refiere al uso de estos compuestos cuaternizados de nitrógeno en calidad de aditivo para gasolinas, principalmente para el mejoramiento de la limpieza del sistema de entrada de motores a gasolina.

Estado de la técnica:

15 En motores diésel de inyección directa, el combustible se inyecta por medio de una boquilla de inyección de múltiples agujeros que llega directamente al espacio de combustión del motor y se distribuye del modo más fino (nebuliza), en lugar de ser introducido en una precámara o cámara de turbulencia como en el caso del motor diésel (de cámara) convencional. La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su alto rendimiento para motores diésel y, sin embargo, un bajo consumo de combustible. Además, estos motores logran un par de torsión muy elevado incluso a bajo número de revoluciones.

En la actualidad se emplean esencialmente tres procedimientos para inyectar el combustible directamente en la cámara de combustión del motor diésel: la bomba convencional distribuidora de inyección, el sistema de bomba-boquilla (sistema de unidad de inyector (Unit-Injector) o sistema de unidad de bomba Unit-Pump)) y el sistema de vías comunes (Common-Rail).

25 En el sistema de vías comunes el combustible diésel es transportado por una bomba con presiones de hasta 2000 bares en un conducto de alta presión, el conducto común. Partiendo de el conducto común, los conductos de derivación pasan a los diferentes inyectores que inyectan el combustible directamente en la cámara de combustión. En tal caso, la presión completa se aplica constantemente al conducto común, lo cual permite la inyección múltiple o una forma de inyección especial. En los otros sistemas de inyección, por el contrario, es posible sólo una variación más baja de la inyección. La inyección en el conducto común se divide esencialmente en tres grupos: (1.) Pre-inyección, por medio de la cual se logra esencialmente una combustión más suave de modo que se reduzcan los ruidos fuertes de combustión ("clavado") y la marcha del motor parezca más silenciosa; (2.) Inyección principal, que es responsable principalmente de un buen perfil de par de torsión; y (3.) Inyección posterior, la cual proporciona principalmente un bajo valor de NO_x. En esta inyección posterior, el combustible por lo general no se quema, sino que se evapora por el calor residual en el cilindro. La mezcla de gases de escape/combustible es transportada a la planta de gas de escape donde el combustible actúa como agente de reducción para los óxidos de nitrógeno NO_x en presencia de catalizadores adecuados.

40 Mediante la inyección variable, de cilindros individuales, en el sistema de inyección de conducto común es posible influir 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 los motores equipados con sistemas de inyección de conducto común puedan cumplir teóricamente la norma Euro 4, incluso sin un filtro adicional de partículas.

45 En motores diésel de conducto común, en condiciones determinadas, por ejemplo, al usar combustibles que contienen biodiésel o combustibles con impurezas de metal como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos de metal, pueden formarse sedimentaciones en los orificios de los inyectores que influyen negativamente en el comportamiento de inyección del combustible y, de esa manera, pueden perjudicar el desempeño del motor, es decir principalmente reducir la potencia, pero parcialmente también empeorar la combustión. La formación de sedimentaciones se incrementa aún más por desarrollos en la construcción de los inyectores, principalmente por la modificación de la geometría de las boquillas (orificios cónicos más estrechos con salida redondeada). Para un funcionamiento óptimo duradero del motor y de los inyectores, tienen que impedirse o reducirse tales sedimentaciones en los orificios de las boquillas por medio de aditivos adecuados del combustible.

50 Carburadores y sistemas de entrada de motores a gasolina, pero también inyectores de sistemas de inyección para la dosificación de combustible, se contaminan por impurezas causadas por partículas de polvo del aire, residuos de hidrocarburos no quemados, procedentes de la cámara de combustión y los gases de ventilación del cárter que pasan al carburador.

Estos residuos desplazan la proporción de aire - combustible con el motor al ralentí y en la zona inferior de carga parcial, de modo que la mezcla se vuelve más pobre, la combustión menos compleja y, a su vez, las fracciones de

hidrocarburos no quemados o parcialmente quemados se vuelven mayores en el gas de escape y aumenta el consumo de gasolina.

5 Se sabe que para impedir estas desventajas se usan aditivos de combustible para mantener la limpieza de válvulas y carburadores, o bien de sistemas de inyección de motores a gasolina (cf., por ejemplo: M. Rossenbeck en Katalysatoren, Tenside, Mineralöladitive [Catalizadores, tensioactivos, aditivos de aceites minerales], editores J. Falbe, U. Hasserodt, página 223, editorial G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Según el modo de acción, pero también el sitio preferido de acción de tales aditivos detergentes, hoy día se distinguen dos generaciones.

10 La primera generación de aditivos podía impedir solamente la formación de sedimentaciones en sistemas de succión, pero no eliminar las sedimentaciones ya presentes, mientras que los aditivos modernos de segunda generación pueden hacer las dos cosas (efecto de mantener limpio y de limpiar (keepclean- y clean-up)) y, más precisamente, también debido a su termoestabilidad sobresaliente en zonas de temperatura más alta, a saber: en las válvulas de entrada. Detergentes de este tipo que pueden provenir de una gran cantidad de clases de sustancias químicas como, por ejemplo, aminas de polialqueno, poliéteraminas, bases de Mannich de polibuteno o succinimidias de polibuteno, se usan en general en combinación con aceites portadores y parcialmente otros componentes aditivos como, por ejemplo, anticorrosivos y desemulsionantes. Los aceites portadores ejercen una función disolvente o de lavado en combinación con los detergentes. En general, los aceites portadores son líquidos con alto punto de ebullición, viscosos, termoestables, que recubren la superficie de metal caliente y, por lo tanto, impiden la formación o el depósito de impurezas sobre la superficie del metal.

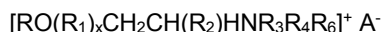
20 Aditivos de combustibles de generación más reciente, con efecto detergente, frecuentemente presentan grupos de nitrógeno cuaternizados.

25 La publicación WO 2006/135881 describe, por ejemplo, sales de amonio cuaternizadas, preparadas mediante condensación de un medio de acilación sustituido con hidrocarbilo y de un compuesto que contiene oxígeno o nitrógeno con un grupo amino terciario y cuaternización subsiguiente por medio de epóxido de hidrocarbilo en combinación con cantidades estequiométricas de un ácido como, principalmente, ácido acético. Estos aditivos se emplean principalmente como aditivos de combustibles de diésel para disminuir la pérdida de potencia.

Las aminas cuaternizadas, sustituidas con polialqueno, como principalmente las aminas cuaternizadas de poliisobuteno, y su uso como aditivos de detergente para disminuir las sedimentaciones en las válvulas de entrada y como adición de lubricantes para motores de combustión se describen en la publicación US 2008/0113890.

30 La publicación US 6 331 648 B1 se refiere a compuestos cuaternarios especiales de éteramina que contienen una unidad de 1-etil-1,3-propileno incorporada entre la cadena de alcoxilo y el nitrógeno cuaternario. Se especula sobre la capacidad de uso de estos compuestos como aditivos anti corrosivos o de detergente en combustibles de gasolina o de diésel sin demostrar, no obstante, su utilidad.

35 La publicación EP 182 669 A1 describe compuestos de amonio cuaternarios, alcoxilados que contienen halógeno de la estructura general



en la cual

40 R_1 representa un bloque de óxido de alquileo. Para estos compuestos se postula toda una serie de aplicaciones, entre otros incluso, de manera general, en calidad de aditivos de combustible y lubricantes, sin demostrar, no obstante, funciones especiales realmente de manera experimental. Aniones A^- preferidos son cloruro, metilsulfato y etilsulfato.

45 Las publicaciones US 4 564 372, US 4 581 151, US 4 600 409 y WO 1985/000620 se refieren a haluros de alquilo cuaternizados, es decir sales de polioxialquilenamina que contienen halógeno en las cuales la unidad de polioxialquileo y la unidad de amina se unen mediante diferentes grupos conectores como, principalmente, el conector amina del tipo $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$. Es postulada la aplicación en calidad de dispersantes e inhibidores de corrosión en combustibles, no obstante, sin demostrar realmente de modo experimental funciones especiales.

Por lo tanto, el objetivo consiste en proporcionar aditivos de combustible cuaternizados mejorados que ya no tengan las desventajas del estado de la técnica y que sean capaces de emplearse simultáneamente de manera principal en combustibles de diésel y de gasolina.

50 Breve descripción de la invención:

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que el objetivo anterior puede lograrse proporcionando combustibles y lubricantes con aditivos especiales según la definición en las reivindicaciones adjuntas. Los aditivos a usarse según la invención son superiores a los aditivos conocidos según el estado de la técnica en varios aspectos y pueden emplearse simultáneamente en combustibles diésel y de gasolina. Se caracterizan por su acción ventajosa de

limpieza y de mantenimiento de limpieza en diferentes componentes de los motores de combustión, tales como boquillas de inyección del motor diésel, pero también válvulas de entrada e inyectores de motores a gasolina e impiden la formación de sedimentaciones en la cámara de combustión o eliminan las sedimentaciones que ya se hayan formado en la cámara de combustión de los motores de combustión. Además, impiden la formación de sedimentaciones en filtros de combustible que eliminan las impurezas que ya se haya formado en los filtros.

Descripción de las figuras:

La figura 1 muestra la limpieza del inyector que puede lograrse usando según la invención los compuestos cuaternizados según las reivindicaciones después de una operación de ensayo con un motor Otto de inyección directa (1b y 1c) en comparación con una operación con combustible sin aditivo (1a).

La figura 2 muestra el curso de un ciclo de ensayo de motor durante una hora según CEC F-098-08.

Descripción detallada de la invención:

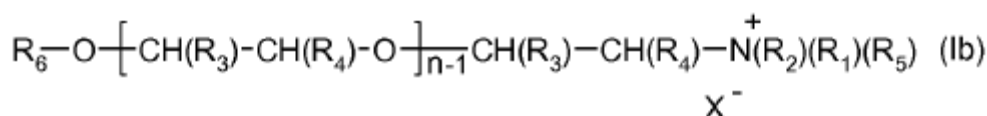
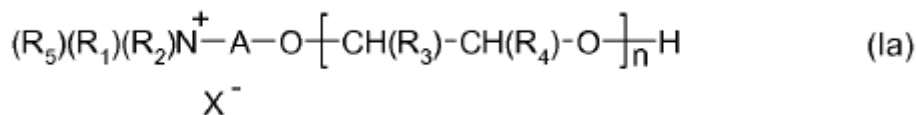
A1) Formas y aspectos especiales de realización

La extensión de la invención se define por medio de las reivindicaciones. La presente invención se refiere, por lo tanto, en una primera forma de realización al uso de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, donde el producto de reacción puede obtenerse mediante la reacción de

- a. Una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino terciario cuaternizable con
- b. Un agente de cuaternización que convierte el al menos un grupo amino terciario en un grupo de amonio cuaternario,

en calidad de aditivo de gasolina para disminuir o impedir sedimentaciones en el sistema de entrada de un motor Otto o

en calidad de aditivo de combustible diésel para disminuir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa y/o para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa o como aditivo para disminuir y/o evitar los Internal Diesel Injector Deposits (IDID, depósitos de inyector diésel interno), y/o para disminuir y/o evitar sedimentaciones en las boquillas de inyección de motores diésel de inyección directa, donde el compuesto de nitrógeno cuaternizado se selecciona entre compuestos de la fórmula general Ia o Ib,



donde

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan alquilo de C₁-C₆-Alkil, hidroxialquilo de C₁-C₆, hidroxialquenilo de C₁-C₆, o aminoalquilo de C₁-C₆, o R₁ y R₂ forman conjuntamente un residuo de alquileno de C₂-C₆, oxialquileno de C₂-C₆ o aminoalquileno de C₂-C₆;

R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan H, alquilo de C₁-C₆ o fenilo;

R₅ representa un residuo introducido mediante cuaternización, seleccionado entre alquilo de C₁-C₆, hidroxialquilo de C₁-C₆ o -CH₂CH(OH)arilo;

R₆ representa alquilo de C₁-C₂₀ o arilo o alquilarilo;

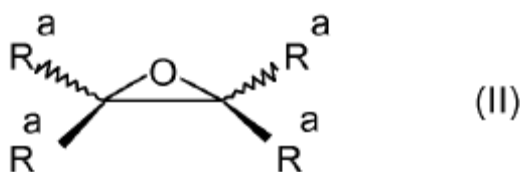
A representa un residuo de alquileno de C₂-C₆ de cadena recta o ramificada, que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos como N, O y S;

n representa un valor numérico entero de 1 a 30 y

X⁻ representa un anión resultante de la reacción de cuaternización;

donde el agente de cuaternización se selecciona entre

(i) un epóxido de la fórmula general II



en la cual los residuos R^a allí contenidos son iguales o diferentes y representan H o un residuo de hidrocarbilo,

5 (ii) un salicilato seleccionado entre salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n- y i-propilo, y salicilato de n-, i- o ter-butilo;

(iii) un oxalato seleccionado entre oxalato de dimetilo y oxalato de dietilo; y

(iv) carbonato de dimetilo.

En una segunda forma de realización, la presente invención se refiere al uso según la forma de realización 1, en la cual la amina sustituida con poliéter presenta un peso molecular promedio de número en el intervalo de 500 a 5000.

10 En una tercera forma de realización, la presente invención se refiere al uso según una de las formas anteriores de realización, en la cual el combustible se selecciona entre combustible diésel, gasolina, combustibles de biodiésel y gasolinas que contienen alcohol.

15 En una cuarta forma de realización, la presente invención se refiere al uso según una de la primera a la tercera formas de realización en calidad de aditivo de gasolina para disminuir o impedir sedimentaciones en el sistema de entrada de un motor Otto; para disminuir o impedir sedimentaciones en boquilla de inyección de motores a gasolina con inyección directa.

20 En una quinta forma de realización, la presente invención se refiere al uso según una de la primera a la tercera formas de realización como aditivo para disminuir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, para disminuir el consumo de combustible de motores diésel con sistemas de inyección de conducto común [Common-Rail], y/o para minimizar las pérdidas de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, para minimizar la pérdida de potencia en motores diésel con sistemas de inyección de conducto común o como aditivo para disminuir y/o impedir sedimentaciones en los sistemas de inyección, para disminuir y/o impedir los Internal Diesel Injector Deposits (IDID) y/o para disminuir y/o impedir sedimentaciones en las boquilla de inyección en motores diésel de inyección directa, para disminuir y/o impedir sedimentaciones en sistemas de inyección de conducto común.

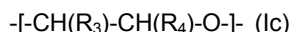
La divulgación se refiere, además, principalmente a los siguientes aspectos. En la extensión en la cual estos aspectos se refieren al objeto de la invención, los aspectos representan formas especiales de realización de la invención.

30 1. Composición combustible o lubricante, principalmente composición combustible que contiene en una cantidad principal un combustible o lubricante habitual, una cantidad activa de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial del mismo que contiene un compuesto de nitrógeno cuaternizado, obtenido a partir del producto de reacción por medio de purificación, donde el producto de reacción puede obtenerse mediante reacción de

a. Una amina sustituida con poliéter que contiene al menos un grupo amino terciario, cuaternizable con

35 b. Un producto de cuaternización que convierte al menos un grupo amino terciario en un grupo de amonio cuaternario.

2. Composición combustible o lubricante según el aspecto 1, en la cual el sustituyente poliéter comprende unidades monoméricas de la fórmula general Ic



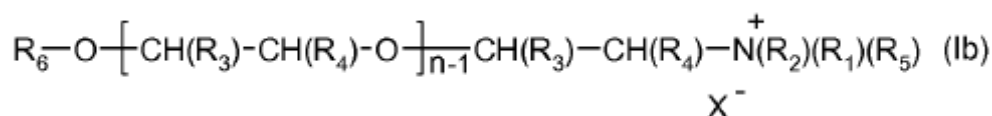
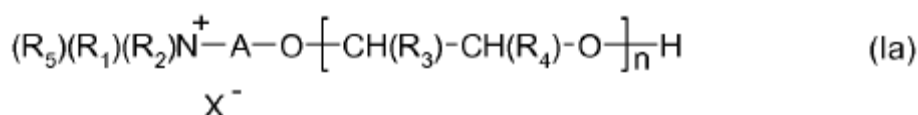
40 en la cual

R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo.

3. Composición combustible o lubricante según el aspecto 2, en la cual la amina sustituida con poliéter presenta un peso molecular promedio de número en el intervalo de 500 a 5000, principalmente 800 a 3000 o 900 a 1500.

4. Composición combustible o lubricante según uno de los aspectos anteriores, donde el agente de Cuaternización se selecciona entre óxidos de alquileo, dado el caso combinación con ácido; ésteres de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos alifáticos o aromáticos como, principalmente, ésteres de ácidos mono- o dialquilcarboxílicos; ésteres de ácidos mono- o policarboxílicos cíclicos no aromáticos o aromáticos; carbonatos de dialquilo; sulfatos de alquilo; haluros de alquilo; haluros de alquilarilo; principalmente productos de cuaternización libres de halógenos y de azufre como óxidos de alquileo en combinación con ácido, tales como, por ejemplo, un ácido carboxílico; ésteres de ácidos mono- o policarboxílicos alifáticos o aromáticos como, principalmente, ésteres de ácidos mono- o dialquilcarboxílicos; ésteres de ácidos mono- o policarboxílicos cíclicos no aromáticos o aromáticos y carbonatos de dialquilo; y mezclas de los mismos.

5. Composición combustible o lubricante que contiene en una cantidad principal de un combustible o lubricante una cantidad efectiva de al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado de la fórmula general Ia o Ib,



en la cual

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R₁ y R₂ representan conjuntamente alquileo, oxialquileo o aminoalquileo;

R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo;

R₅ representa un residuo introducido mediante cuaternización como, principalmente, alquilo, hidroxialquilo, arilalquilo o hidroxiarilalquilo;

R₆ representa alquilo, alquenilo, dado el caso mono- o poliinsaturado, arilo, en cada caso dado el caso sustituido, por ejemplo, con al menos un residuo de hidroxilo o un residuo de alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

A representa un residuo alquileo de cadena larga o ramificado que dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, tales como N, O y S;

n representa un valor numérico entero de 1 a 50 y

X⁻ representa un anión, principalmente un anión resultante de la reacción de cuaternización.

6. Composición combustible o lubricante según el aspecto 5, en la cual

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan alquilo de C₁-C₆, hidroxialquilo de C₁-C₆, hidroxialquenilo de C₁-C₆, o aminoalquilo de C₁-C₆, o R₁ y R₂ forman conjuntamente un residuo de alquileo de C₂-C₆, oxialquileo de C₂-C₆ o aminoalquileo de C₂-C₆;

R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan H, alquilo de C₁-C₆ o fenilo;

R₅ representa un residuo introducido por cuaternización, seleccionado entre alquilo de C₁-C₆, hidroxialquilo de C₁-C₆ o -CH₂CH(OH)arilo;

R₆ representa alquilo de C₁-C₂₀ como, por ejemplo, alquilo de C₁₀-C₂₀, C₁₁-C₂₀ o C₁₂-C₂₀ o arilo o alquilarilo, donde alquilo significa principalmente alquilo de C₁-C₂₀;

A representa un residuo de alquileo de C₂-C₆, de cadena recta o ramificado, el cual está interrumpido dado el caso por uno o varios heteroátomos, tales como N, O y S;

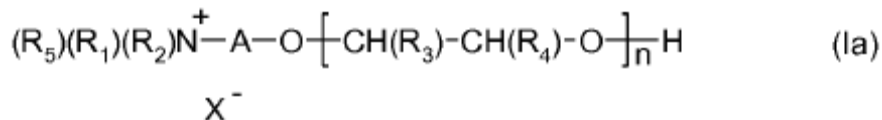
n representa un valor numérico entero de 1 a 30 y

X⁻ representa un anión resultante de la reacción de cuaternización.

7. Composición combustible según uno de los aspectos anteriores, seleccionada entre combustibles de diésel, combustibles de biodiésel y gasolinas que contienen alcohol.

8. Compuesto de nitrógeno cuaternizado según la definición en uno de los aspectos anteriores, principalmente seleccionado entre aquellos que son libres de halógenos y de azufre.

9. Procedimiento para la preparación de compuestos de nitrógeno cuaternizado de la fórmula general Ia,

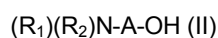


5 en la cual

R₁ a R₅, A, X y n tienen los significados antes indicados

donde

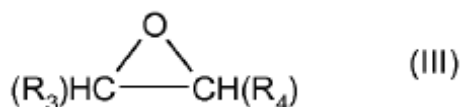
a. un aminoalcohol de la fórmula general II



10 en la cual

R₁, R₂ y A tienen los significados antes indicados,

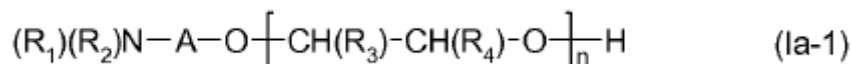
es alcoxilado con un epóxido de la fórmula general III



en la cual

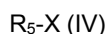
15 R₃ y R₄ tienen los significados antes indicados,

y donde se obtiene una amina alcoxilada de la fórmula



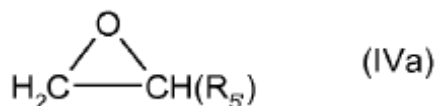
en la cual R₁ a R₄, A y n tienen los significados antes indicados y

20 b) se cuaterniza el compuesto alcoxilo de la fórmula Ia-1 obtenido de esta manera, donde se obtiene un producto de reacción que comprende al menos un compuesto de la fórmula general Ia, y la cuaternización se efectúa, por ejemplo, con un compuesto de la fórmula general IV



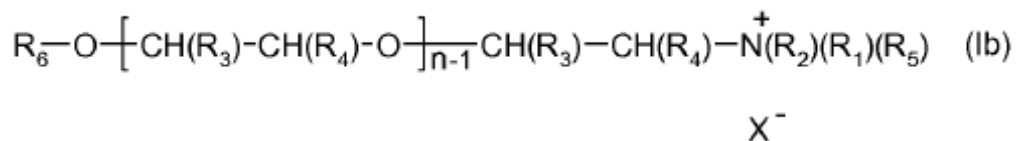
en la cual

25 R₅ representa alquilo o arilo y X tiene el significado antes indicado, o es cuaternizado con un óxido de alquileo de la fórmula



En combinación con un ácido HX, donde X tiene el significado antes indicado, y R₅ representa H, alquilo o arilo y el residuo R₅ representa un grupo -CH₂CH(OH)R₅.

10. Procedimiento para la preparación de compuestos de nitrógeno cuaternizados de la fórmula general Ib,



en la cual R_1 a R_6 , X y n tienen los significados antes indicados

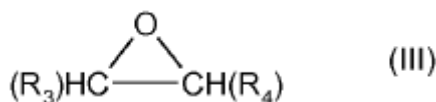
donde

a) se alcoxila un alcohol de la fórmula general V



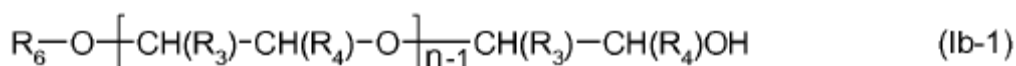
en la cual

R_6 tiene los significados antes indicados, con un epóxido de la fórmula general III



en la cual

10 R_3 y R_4 tienen los significados antes indicados, donde se obtiene un poliéter de la fórmula Ib-1;



en la cual R_3 , R_4 y R_6 , A , X y n tienen los significados antes indicados

b) a continuación, el poliéter de la fórmula Ib-1, obtenido de esta manera, es aminado con una amina de la fórmula general

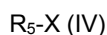


en la cual R_1 y R_2 tienen los significados antes indicados, donde se obtiene una amina de la fórmula Ib-2



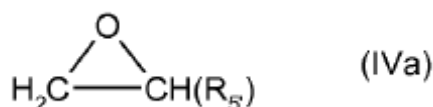
en la cual R_1 a R_4 y R_6 , A , X y n tienen los significados antes indicados; la amina de la fórmula (Ib-2) es, dado el caso, alquilada, si R_1 y/o R_2 representan H, y a continuación

20 c) es cuaternizado el producto de la etapa b), donde se obtiene un producto de reacción que comprende al menos un compuesto de la fórmula general Ib y la cuaternización se efectúa, por ejemplo, con un compuesto de la fórmula general IV



en la cual

25 R_5 representa alquilo o arilo y X tiene el significado antes indicado, o es cuaternizado con un óxido de alquileo de la fórmula



En combinación con un ácido HX donde X tiene el significado antes indicado, y R_5 representa H, alquilo o arilo y el residuo R_5 representa un grupo $-CH_2CH(OH)R_5$.

- 5 11. Procedimiento según el aspecto 9 o 10, en el cual el agente de cuaternización se selecciona entre: óxidos de alquilo, dado el caso en combinación con un ácido; carbonatos de alquilo, tales como carbonatos de dialquilo; sulfatos de alquilo, tales como sulfatos de dialquilo; fosfatos de alquilo, fosfatos de dialquilo, haluros, tales como haluros de alquilo o arilo; ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, tales como alcanosatos, ésteres de ácidos dicarboxílicos; así como ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos, aromáticos o no aromáticos.
12. Compuesto de nitrógeno cuaternizado que puede obtenerse según un procedimiento según el aspecto 10 o 11, principalmente en forma libre de halógeno y de azufre.
13. Uso de un compuesto de nitrógeno cuaternizado según el aspecto 8 o preparados según uno de los aspectos 9 a 11 como aditivo de combustible o aditivo de lubricante.
- 10 14. Uso según el aspecto 12 como aditivo de combustible diésel, principalmente como mejorador de flujo en frío, como aditivo de cera-antiasentamiento (anti-settling additiv, WASA).
- 15 15. Uso según el aspecto 12 en calidad de aditivo de gasolina para disminuir sedimentaciones en el sistema de entrada de un motor Otto, como principalmente de motores DISI y PFI (Port Fuel Injector).
- 20 16. Uso según el aspecto 12 como aditivo para disminuir el consumo de combustible en motores diésel de inyección directa, principalmente en motores diésel con sistemas de inyección de conducto común (Common-Rail) y/o para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel con inyección directa, principalmente en motores diésel con sistemas de inyección Common-Rail o como aditivo para disminuir y/o impedir sedimentaciones en los sistemas de inyección, como principalmente Internal Diesel Injector Deposits (IDID) y / o para disminuir y/o impedir sedimentaciones en la boquilla de inyección en motores diésel de inyección directa, principalmente en sistemas de inyección Common-Rail.
- 25 17. Concentrado de aditivo que contiene, en combinación con otros aditivos de combustibles diésel o gasolina, principalmente aditivos de combustibles diésel, al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado según la definición en la forma de realización 8 o preparados según uno de los aspectos 9 o 10.
- En una configuración especial, en algunos o en todos los aspectos o formas de realización anteriores, el agente de cuaternización es un éster de ácido carboxílico aromático como, por ejemplo, salicilato.
- En una configuración especial, en algunos o en todos los aspectos o formas de realización anteriores, el agente de cuaternización se selecciona entre compuestos de las fórmulas (1) o (2) aquí descritas.
- 30 En una configuración especial, en algunos o en todos los aspectos o formas de realización anteriores, el residuo introducido mediante cuaternización (sustituyente de nitrógeno) es principalmente alquilo (principalmente alquilo de C₁-C₆), o hidroxialquilo (como, por ejemplo, 2-hidroxi-2-fenil-etilo).
- En una configuración especial, en algunos wenn todos los aspectos o formas de realización anteriores, este sustituyente de poliéter no presenta grupos arilo o aralquilo.
- En una configuración especial, en algunos o en todos los aspectos o formas de realización anteriores, el compuesto de nitrógeno cuaternizado es un compuesto de la fórmula (Ia) o (Ib).
- 35 En cada caso, el experto en la materia conoce procedimientos de ensayo adecuados para verificar las aplicaciones antes designadas, o bien se describen en la parte experimental siguiente, a la cual se hace referencia expresamente por medio de la presente declaración.

A2) Definiciones generales

- 40 "Libre de halógeno" y "libre de azufre" significa en el sentido de la presente invención y de la divulgación posterior la falta de compuestos inorgánicos u orgánicos que contengan halógeno o que contengan azufre y/o de sus guiones correspondientes, como el anión haluro y los aniones que contienen azufre como, principalmente, sulfatos. "Libre de halógeno" o "libre de azufre" comprende principalmente la falta de cantidades estequiométricas de compuestos o aniones que contienen halógeno o que contienen azufre. Cantidades subestequiométricas de compuestos o aniones que contienen halógeno o contienen azufre se presentan, por ejemplo, en proporciones molares de menos de 1 : 0,1, o menos de 1 : 0,01 o 1:0,001, o 1:0,0001 de compuesto de nitrógeno cuaternizado a compuesto o iones del mismo que contienen halógeno o contienen azufre. "Libre de halógeno" o "libre de azufre" también comprende principalmente la falta completa de compuestos que contienen halógeno o que contienen azufre y/o de sus iones correspondientes, como anión haluro y aniones que contienen azufre como, principalmente, sulfatos.
- 45 "Ácidos carboxílicos" comprenden principalmente ácidos carboxílicos orgánicos como, principalmente, ácidos monocarboxílicos del tipo RCOOH, donde R representa un residuo de hidrocarbilo de cadena corta como, por ejemplo, un ácido carboxílico de alquilo inferior o de alquilo de C₁-C₄.
- 50 Grupos de nitrógeno o grupos amino "cuaternizables" comprenden principalmente grupos amino primarios, secundarios y terciarios.

Si no se dan indicaciones en sentido contrario, se aplican los siguientes significados generales:

"Hidrocarbilo" puede interpretarse de manera amplia y comprende residuos de hidrocarburo, tanto cíclicos, aromáticos o no aromáticos, como también de cadena larga o de cadena corta, rectos o ramificados, con 1 a 50 átomos de carbono, los cuales pueden contener, dado el caso, heteroátomos como, por ejemplo, O, N, NH, S, en su cadena o anillo. Hidrocarbilo comprende, por ejemplo, los residuos de alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo, cicloalqueno o cicloalquilo definidos a continuación y sus análogos sustituidos.

"Alquilo" o "alquilo inferior" representa principalmente residuos de hidrocarburo saturados, de cadena recta o ramificados, con 1 a 4, 1 a 6, 1 a 8, 1 a 10, 1 a 14 o 1 a 20 átomos de carbono 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-di-metilpropilo, 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, n-octilo, n-nonilo y n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, así como los análogos mono- o poli-ramificados de los mismos.

"Hidroalquilo" representa principalmente análogos de los residuos de alquilo anteriores que están mono- o polihidroxilados tales como, por ejemplo, los análogos monohidroxilados de los residuos de alquilo anteriores de cadena recta o ramificados como, por ejemplo, los grupos de hidroalquilo lineales como, por ejemplo, aquellos con un grupo hidroxilo primario (terminal), como hidroximetilo, 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo, o aquellos con grupos hidroxilo no terminales, tales como 1-hidroxi-etilo, 1- o 2-hidroxi-propilo, 1- o 2-hidroxi-butilo o 1-, 2- o 3-hidroxi-butilo.

"Alqueno" representa residuos de hidrocarburo mono- o poliinsaturados, principalmente monoinsaturados, de cadena recta o ramificados, con 2 a 4, 2 a 6, 2 a 8 2 a 10 o 2 o a 20 átomos de carbono y un enlace doble en una posición cualquiera, por ejemplo, alqueno de C₂-C₆ 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 principalmente análogos mono- o polihidroxilados, principalmente mono hidroxilados de los anteriores residuos de alqueno.

"Aminoalquilo" y "Aminoalqueno" representa principalmente los análogos mono- o poliaminados, principalmente monoaminados de los residuos de alquilo y/o alqueno anteriores o análogos de hidroalquilo anterior, donde el grupo OH se reemplaza por un grupo amino.

"Alquileno" representa grupos puentes de hidrocarburo de cadena recta o mono- o poli ramificados con 1 a 10 átomos de carbono como, por ejemplo, grupos alquileno de C₁-C₇ seleccionados entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, (CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o grupos de alquileno de C₁-C₄ seleccionados entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- o representa grupos de alquileno de C₂-C₆ como, por ejemplo, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(Et)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₂CH₃)₂-, -CH₂-CH(n-propil)-, -CH(n-propil)-CH₂-, -CH(n-propil)-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(n-butil)-, -CH(n-butil)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(n-propil)-, -CH(CH₂CH₃)-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-, o representa grupos alqueno de C₂-C₄ como, por ejemplo, los seleccionados entre -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-CH₂-,

Residuos de "oxialqueno" corresponden a la definición de residuos de alqueno anteriores de cadena recta o poli-ramificados, con 2 a 10 átomos de carbono, donde la cadena de carbono está interrumpida una o varias veces por un heteroátomo de oxígeno, principalmente una vez. Como ejemplos no limitantes pueden mencionarse: -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, o -CH₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-O-(CH₂)₃-

"Aminoalqueno" corresponde a la definición de residuos de alqueno de antes, de cadena recta o mono- o poli-ramificados con 2 a 10 átomos de carbono, en los cuales la cadena de carbono está interrumpida 1 o varias veces por un grupo de nitrógeno (principalmente, un grupo -NH-), principalmente 1 vez. Como ejemplos no limitantes

pueden mencionarse: $-\text{CH}_2\text{-NHCH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-(CH}_2)_3-$, o $-\text{CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_3-$.

5 "Alquenileno" representa los análogos mono- o poliinsaturados, principalmente monoinsaturados de los grupos alqueno anteriores, con 2 a 10 átomos de carbono, principalmente alquenilos de $\text{C}_2\text{-C}_7$ o alquenileno de $\text{C}_2\text{-C}_4$, como $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$.

10 "Cicloalquilo" representa residuos carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono como, por ejemplo, cicloalquilo de $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoililo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo o cicloalquilo de $\text{C}_3\text{-C}_7$, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo, donde el enlace al residuo de la molécula puede efectuarse mediante cualquier átomo de C adecuado.

15 "Cicloalquenilo" o "cicloalquilo mono- o poliinsaturado" representan principalmente grupos de hidrocarburos monocíclicos, mono- o poliinsaturados, con 5 a 8, preferentemente hasta 6 miembros de anillo de carbono tales como, por ejemplo, los residuos monoinsaturados ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-ilo y ciclohexen-4-ilo;

20 "Ariilo" representa residuos aromáticos mono- o policíclicos, preferentemente mono- o bicíclicos, dado el caso sustituidos, con 6 a 20 como, por ejemplo, 6 a 10 átomos de carbono en el anillo como, por ejemplo, fenilo, bifenilo, naftilo como 1- o 2-naftilo, tetrahidronaftilo, fluorenilo, indenilo y fenantrenilo. Estos residuos de ariilo pueden portar, dado el caso, 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes iguales o diferentes.

25 "Alquilarilo" análogos de los anteriores residuos, mono- o polisustituidos con alquilo en cualquier posición de anillo, principalmente 1 o 2 veces, donde ariilo igualmente tiene los significados antes indicados como, por ejemplo, residuos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, donde los residuos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ pueden encontrarse en cualquier posición en el anillo.

"Sustituyentes" para los residuos aquí indicados se seleccionan principalmente entre grupos ceto, $-\text{COOH}$, $-\text{COO-}$ alquilo, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, amino, $-\text{NO}_2$, alquilo, o alquenilo.

Mn (peso molecular promedio de número) se determina de manera convencional; los datos se refieren principalmente a valores determinados mediante cromatografía de permeación en gel o espectrometría de masas.

30 A3) Compuestos iniciadores (alcoholes de la fórmula V y aminoalcoholes de la fórmula II)

a) Alcoholes de la fórmula general V



35 en la cual R_6 representa alquilo, alquenilo, dado el caso un cicloalquilo mono- o poliinsaturado, ariilo, en cada caso sustituido, dado el caso, como, por ejemplo, con al menos un residuo hidroxilo o un residuo alquilo o interrumpido por al menos un heteroátomo;

b) aminoalcoholes de la fórmula general II



en la cual

40 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R_1 y R_2 representan conjuntamente alquileno, oxialquileno o aminoalquileno; y

A representa un residuo alquileno o alquenileno de cadena recta o ramificados que, dado el caso, están interrumpidos por uno o varios heteroátomos como N, O y S.

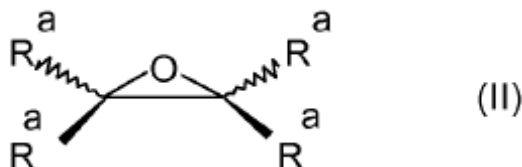
En formas de realización según la invención, R_1 , R_2 y R_6 se definen tal como en la primera forma de realización anterior o según la reivindicación 1.

45 A4) Agente de cuaternización:

50 Como agente de cuaternización se toman en consideración, teóricamente, todos los compuestos adecuados como tales. El agente de cuaternización se selecciona principalmente entre óxidos de alqueno, dado el caso en combinación con ácido; ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, principalmente, carboxilatos de dialquilo; alcanosatos; ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos no aromáticos o aromáticos; carbonatos de dialquilo; alquilosulfatos; alquiloaluros; alquilarilaluros; y mezclas de los mismos.

Según la invención, el agente de cuaternización se selecciona entre los mencionados en la primera forma de realización y la reivindicación 1, más precisamente entre

(i) un epóxido de la fórmula general II



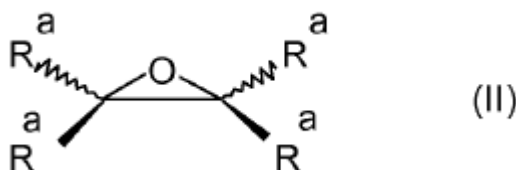
5 donde los residuos R^a contenidos allí son iguales o diferentes y representan H o un residuo de hidrocarbilo,

(ii) un salicilato seleccionado entre, como salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n- y i-propilo, y salicilato de n-, i- o ter-butilo;

(iii) un oxalato seleccionado entre oxalato de dimetilo y/o oxalato de dietilo; y

(iv) carbonato de dimetilo.

10 En una forma particular de realización según la invención, la cuaternización del al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable se efectúa, no obstante, con al menos un agente de cuaternización seleccionados de epóxidos, principalmente epóxidos de hidrocarbilo



15 donde los residuos R^a contenidos allí son iguales o diferentes y representan H o un residuo de hidrocarbilo. En tal caso, el residuo de hidrocarbilo puede presentar al menos 1 a 14 átomos de carbono. Estos son principalmente residuos alifáticos o aromáticos como, por ejemplo, residuos de alquilo de C₁-C₁₄ lineales o ramificados o residuos aromáticos como fenilo o alquilo de C₁-C₄-fenilo.

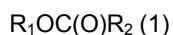
20 Como epóxidos de hidrocarbilo son adecuados, por ejemplo, óxidos de alquileo alifáticos y aromáticos como, principalmente, óxidos de alquileo de C₂₋₁₆, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), 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; óxido de tetradecano; óxido de hexadeceno; así como óxidos de alquileo sustituidos con aromáticos como óxido de estireno, dado el caso sustituido, principalmente
25 óxido de estireno u óxido de 4-metil-estireno.

30 En el caso de usar epóxidos como agentes de cuaternización, éstos se emplean en presencia o en ausencia de ácidos libres, principalmente en presencia o ausencia de ácidos protónicos libres como, ante todo, con ácidos monocarboxílicos de C₁₋₁₂, tales como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico o ácidos dicarboxílicos de C₂₋₁₂ como ácido oxálico o ácido adípico; o incluso en presencia o ausencia de ácido sulfónicos como ácido bencenosulfónico o ácido tolueno sulfónico o ácidos minerales acuosos como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Por lo tanto, el producto de cuaternización preparado de esta manera "contiene ácido", o bien "es libre de ácido" en el sentido de la presente invención y de la divulgación posterior.

35 Como otro grupo de agentes de cuaternización pueden mencionarse principalmente ésteres de alquilo de un ácido monocarboxílico o policarboxílico cicloaromático o cicloalifático (principalmente de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico) o de un ácido policarboxílico alifático (principalmente ácido dicarboxílico).

En otro aspecto divulgado aquí, la cuaternización del al menos un átomo de nitrógeno terciario cuaternizable se efectúa con al menos un agente de cuaternización de las siguientes fórmulas genéricas a) o b):

a) Compuestos de la fórmula general 1



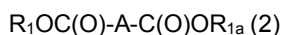
40 en la cual

R₁ representa un residuo de alquilo inferior y

R₂ representa un residuo monocíclico de arilo o cicloalquilo, dado el caso sustituido, donde el sustituyente se selecciona entre OH, NH₂, NO₂, C(O)OR₃; R_{1a}OC(O)-, donde R_{1a} tienen los significados indicados antes para R₁, y R₃ representa H o R₁;

5 o

b) Compuestos de la fórmula general 2



en la cual

R₁ y R_{1a} independientemente entre sí representa un residuo de alquilo inferior y

10 A representa hidrocarbilenos (tal como alquilenos o alquilenilos).

En calidad de agentes de cuaternización principalmente adecuados según la invención pueden mencionarse los ésteres de alquilo inferior del ácido oxálico, tales como oxalato de dimetilo y oxalato de dietilo.

En otro aspecto divulgado aquí, el agente de cuaternización se selecciona entre compuestos de la fórmula 1 en la cual

15 R₁ representa un residuo de alquilo de C₁, C₂ o C₃ y

R₂ representa un residuo de fenilo sustituido, donde el sustituyente representa un residuo HO o un residuo de éster de la fórmula R_{1a}OC(O)-, el cual se encuentra en el anillo aromático en posición para-, meta- o principalmente orto en relación con el residuo R₁OC(O)-.

20 Como agentes de cuaternización principalmente adecuados según la invención pueden mencionarse los ésteres de alquilo inferior del ácido salicílico, tales como salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n- y i-propilo, y salicilato de n-, i- o ter-butilo.

25 Un "anión resultante de la reacción de cuaternización" X⁻ es, por ejemplo, un haluro como, por ejemplo, un cloruro o bromuro, un residuo sulfato ((SO₄)²⁻), o el residuo aniónico de un ácido carboxílico monofásico o polibásico, alifático o aromático, o el residuo aniónico ROC(O)O⁻ resultante de la reacción de cuaternización de un carbonato de dialquilo.

A5) Compuestos de nitrógeno cuaternizables (de la fórmula II):

El compuesto de nitrógeno cuaternizable se selecciona entre monoaminas o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo, con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario, cuaternizable y al menos un grupo hidroxilo que es capaz de enlazarse a un residuo de poliéter.

30 Los compuestos de nitrógeno cuaternizables se seleccionan principalmente entre monoaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo.


Ejemplos de "monoaminas o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas son aquellas que están provistas de al menos un sustituyente como, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes de hidroxialquilo.

35 Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: monoaminas de N-hidroxialquilo, monoaminas de N,N-dihidroxialquilo y monoaminas de N,N,N-trihidroxialquilo, donde los grupos de hidroxialquilo son iguales o diferentes y, además, son como se han definido antes. Hidroxialquilo representa en este caso principalmente 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

40 Por ejemplo, pueden mencionarse las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y principalmente "díamino sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, donde los grupos de hidroxialquilo son iguales o diferentes y, además, son tal como se han definido antes. Hidroxialquilo representa en este caso principalmente 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; alquilenos representan en este caso principalmente etileno, propileno u butileno.

Principalmente pueden mencionarse los siguientes compuestos de nitrógeno cuaternizables:

45

Nombre	Fórmula
Alcoholes con amina con primaria y secundaria	
Etanolamina	

3-Hidroxi-1-propilamina	
-------------------------	--

(continuación)

Nombre	Fórmula
Dietanolamina	
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Diisopropanolamina	
N-(2-Hidroxietil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
Trietanolamina, (2,2I,2II-Nitritrietanol)	
1-(3-Hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroximetil)amina	
3-Dimetilamino-1-propanol	
3-Dietilamino-1-propanol	
2-Dimetilamino-1-etanol	
4-Dietilamino-1-butanol	

A6) Preparación de los aditivos:

a) Preparación de los compuestos intermedios cuaternizables, sustituidos con poliéter (Ia-1 y Ib-1)

a1) a partir de aminoalcoholes de la fórmula II:

- 5 Los aminoalcoholes de la fórmula general II pueden considerarse de manera teóricamente conocida, donde se obtiene aminas alcoxiladas de la fórmula general Ia-1.

La realización de alcoxilaciones es conocida teóricamente por el especialista. Igualmente, el especialista conoce que puede influirse en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos por medio de las condiciones de reacción, principalmente mediante la selección del catalizador.

- 10 Para la alcoxilación se emplean óxidos de alquileo de C₂-C₁₆, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Respectivamente se prefieren los óxidos de 1,2-alquileo.

- 15 La alcoxilación puede ser una alcoxilación catalizada con bases. Para este propósito, los aminoalcoholes (II) pueden mezclarse en un reactor a presión con hidróxidos de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de potasio, o con alcóxidos de metal alcalino como, por ejemplo, metóxido de sodio. El agua todavía presente en la mezcla puede extraerse por medio de presión reducida (por ejemplo < 100 mbar) y/o aumento de la temperatura (30 a 150 °C). A

partir de entonces el alcohol está presente como el alcóxido correspondiente. Posteriormente el gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), se usa para inertización y el o los óxidos de alquileo se añade(n) paso a paso a temperaturas de 60 a 180 °C hasta una presión de max. 10 bares. Al final de la reacción, el catalizador puede ser neutralizado adicionando ácido (por ejemplo, ácido acético o ácido fosfórico) y puede separarse por filtración si es necesario. El catalizador básico también puede neutralizarse adicionando silicato de magnesio comerciales, los cuales se filtran posteriormente. Dado el caso, la alcoxilación también puede realizarse en presencia de un disolvente. Este puede ser, por ejemplo, tolueno, xileno, dimetilformamida o carbonato de etileno.

La alcoxilación de los aminoalcoholes también puede llevarse a cabo, no obstante, por medio de otros procedimientos, por ejemplo, mediante alcoxilación catalizada con ácido. Además, a manera de ejemplo, pueden emplearse arcillas de hidróxido doble como se describen en la publicación DE 43 25 237 A1, o pueden usarse catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Catalizadores DMC adecuados se divulgan, por ejemplo, en la publicación DE 102 43 361 A1, principalmente en los párrafos [0029] a [0041], así como en la bibliografía allí citada. Por ejemplo, pueden emplearse catalizadores del tipo Zn-Co. Para la realización de la reacción, el aminoalcohol puede mezclarse con el catalizador y la mezcla puede deshidratarse, tal como se ha descrito antes, y puede hacerse reaccionar con los óxidos de alquileo, tal como se ha descrito. Habitualmente se usan no más de 1000 ppm del catalizador con respecto a la mezcla y el catalizador puede permanecer en el producto debido a esta pequeña cantidad. La cantidad de catalizador en general puede inferior a 1000 ppm, por ejemplo, 250 ppm y menos.

La alcoxilación también puede llevarse a cabo de manera alternativa mediante reacción de los compuestos (IV) y (V) con carbonatos cíclicos como, por ejemplo, carbonato de etileno.

a2) A partir de alcoholes de la fórmula V:

Tal como se ha descrito en el párrafo anterior a1) para aminoalcoholes (II), de modo análogo también es posible alcoxilar alcoholes R_6OH de manera teóricamente conocida para dar lugar a poliéteres (Ib-1). Los poliésteres obtenidos de esta manera pueden convertirse posteriormente, en cantidades usuales, en las poliéter-aminas correspondientes (Ib-2) mediante aminación reductiva con amoníaco, aminas primarias, aminas secundarias (VII) según procedimientos habituales en procedimientos continuos o discontinuos usando catalizadores de hidrogenación o de aminación habituales para esto, como aquellos, por ejemplo, que contienen componentes 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. La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o, en caso de altas viscosidades de poliéter, en presencia de un disolvente, preferentemente en presencia de compuestos alifáticos ramificados como, por ejemplo, isododecano. El componente amina (VII) se usa en este caso generalmente en exceso, por ejemplo, en un exceso de 2 a 100 veces, preferiblemente un exceso de 10 a 80 veces. La reacción se realiza a presiones de 10 a 600 bares durante un lapso de 10 minutos a 10 horas. Después de enfriar, el catalizador se separa mediante filtración, se evapora el exceso de componente amina (VII) y se destila el agua de reacción de manera azeotrópica o un bajo una corriente ligera de nitrógeno.

Si la polieteramina (Ib-2) resultante debe tener funcionalidades de amina primaria o secundaria (R_1 y/o R_2 igual a H), esta puede convertirse luego en una polieteramina con función amina terciaria (R_1 y R_2 diferentes de H). La alquilación puede efectuarse de manera teóricamente conocida mediante reacción con agentes de alquilación. En principio son adecuados todos los agentes de alquilación como, por ejemplo, haluros de alquilo, haluros de alquilario, sulfatos de alquilo, óxidos de alquileo, dado el caso en combinación con ácido; ésteres de ácido carboxílico alifáticos o aromáticos como, principalmente, carboxilatos de dialquilo; alcanosatos; carboxilatos cíclicos no aromáticos o aromáticos; carbonatos de dialquilo; y mezclas de los mismos. Las reacciones para obtener polieteramina terciaria también pueden tener lugar mediante aminación reductiva mediante conversión con un compuesto carbonilo como, por ejemplo, formaldehído en presencia de un agente de reducción. Agentes de reducción adecuados son ácido fórmico o hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación adecuado, heterogéneo u homogéneo. Las reacciones pueden realizarse sin disolvente o en presencia de disolventes. Disolventes adecuados son, por ejemplo, H_2O , alcoholes como metanol o etanol, o 2-etilhexanol, disolventes aromáticos como tolueno, xileno o mezclas disolventes de la serie Solvesso, o disolventes alifáticos, principalmente mezclas de disolventes alifáticos ramificados. Las reacciones se realizan a temperaturas de 10 °C a 300 °C a presiones de 1 a 600 bares durante un lapso de 10 minutos a 10 h. El agente de reducción se emplea en este caso al menos de modo estequiométrico, preferentemente en exceso, principalmente en un exceso de 2 a 10 veces.

El producto de reacción (polieteramina Ib-1 o Ib-2) formado de esta manera puede seguir purificándose teóricamente o el disolvente puede retirarse. Sin embargo, habitualmente esto no es forzosamente necesario, de modo que el producto de reacción puede transferirse sin purificación adicional a la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

b) Cuaternización

b1) con epóxido/ácido

Para realizar la cuaternización se mezcla el producto de reacción o la mezcla de reacción de la etapa anterior a) con al menos un compuesto epóxido de la fórmula anterior (IVa), principalmente en las cantidades estequiométrico las

requeridas para lograr la cuaternización deseada. El ácido se agrega de preferencia igualmente en cantidades estequiométrica. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable es posible emplear, por ejemplo, 0,1 a 2,0 equivalentes, o 0,5 a 1,25 equivalentes, de agente de cuaternización. Sin embargo, principalmente se emplean fracciones aproximadamente equimolares del epóxido para cuaternizar un grupo amino terciario. De manera correspondiente se requiere cantidades más altas de empleo para cuaternizar un grupo amino secundario o primario. Ácidos adecuados son principalmente ácidos carboxílicos como, por ejemplo, ácido acético.

En este caso se opera normalmente a temperaturas en el intervalo de 15 a 160 °C, principalmente de 20 a 150 o 40 a 140 °C. La duración de la reacción puede encontrarse en este caso en el intervalo de algunos minutos en algunas horas como, por ejemplo, aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 24 horas. La reacción puede efectuarse en este caso a aproximadamente 0,1 a 20 bares como, por ejemplo, 1 a 10 bares de presión. La presión se determina en este caso en general por la presión de vapor del óxido de alquileo empleado a la respectiva temperatura de reacción. Principalmente es conveniente una atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno.

Si se requiere, los reactantes pueden cargarse inicialmente para la epoxidación en un disolvente orgánico adecuado, alifático o aromático, o una mezcla de los mismos, o todavía se encuentra presente una fracción suficiente de disolvente de la etapa de reacción a). Ejemplos típicos son, por ejemplo, disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. Además, como disolventes y como co-disolventes son adecuados alcoholes en mezcla con los disolventes antes mencionados como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, 2-etilhexanol o 2-propilheptanol.

b2) con compuestos de la fórmula IV

Para la realización de la cuaternización, el producto de reacción o la mezcla de reacción de la etapa a) anterior se mezcla con al menos un agente de alquilación de la fórmula (IV), principalmente en las cantidades estequiométricas requeridas para lograr la cuaternización deseada. Por equivalente de átomo de nitrógeno terciario cuaternizable puede emplearse, por ejemplo, 0,1 a 5,0 equivalentes, o 0,5 a 2,0 equivalentes, de agente de cuaternización. Sin embargo, se emplean fracciones aproximadamente equimolares del agente de alquilación para cuaternizar un grupo amino terciario. Se requieren cantidades de empleo correspondientemente más altas para cuaternizar un grupo amino secundario o primario. Agentes de cuaternización particularmente adecuados son salicilato de metilo, oxalato de dimetilo, ftalato de dimetilo y carbonato de dimetilo.

La reacción puede acelerarse, dado el caso, adicionando cantidades catalíticas o estequiométricas de un ácido. Ácidos adecuados son, por ejemplo, donantes de protones como los ácidos grasos o carboxílicos, alifáticos o aromáticos. Además, son adecuados los ácidos de Lewis como, por ejemplo, trifluoruro de boro, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ o $FeCl_3$. El ácido puede emplearse en cantidades de 0,01 a 50 % en peso, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso.

Normalmente en este caso se opera a temperaturas en el intervalo de 15 a 160 °C, principalmente de 20 a 150 o 40 a 140 °C. La duración de la reacción puede encontrarse en este caso en el intervalo de algunos minutos o algunas horas como, por ejemplo, aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 24 horas. La reacción puede efectuarse en este caso a aproximadamente 0,1 a 20 bares como, por ejemplo, 0,5 a 10 bares de presión. La reacción puede efectuarse principalmente a presión normal. Principalmente es conveniente una atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno.

Si se requiere, los reactantes pueden cargarse inicialmente en un disolvente orgánico adecuado, alifático o aromático, o una mezcla de los mismos, para la cuaternización o todavía se encuentra presente una fracción suficiente de disolvente proveniente de la etapa de reacción a). Ejemplos típicos son, por ejemplo, disolventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. Además, son adecuados alcoholes como disolventes o como co-disolventes en mezcla con los disolventes antes mencionados como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, 2-etilhexanol o 2-propilheptanol.

c) Tratamiento de la mezcla de reacción

El producto de reacción formado de esta manera puede seguir purificándose teóricamente o el disolvente puede eliminarse. Sin embargo, habitualmente esto no es obligatoriamente necesario, de modo que el producto de reacción puede ser empleado como aditivo sin más purificación, dado el caso, después de mezclarse con otros componentes aditivos (véase más adelante). Dado el caso, el ácido empleado puede eliminarse mediante filtración, neutralización o extracción del producto de reacción. Dado el caso, puede eliminarse un exceso de agentes de alquilación por medio de destilación o filtración.

B) Otros componentes aditivos

El combustible al cual se va a agregar el aditivo cuaternizado según la invención es una gasolina o principalmente un combustible de destilados medios, ante todo un combustible de diésel.

El combustible puede contener otros aditivos usuales para el mejoramiento de la efectividad y/o para suprimir el desgaste.

En el caso de los combustibles de diésel, estos son, en primer lugar, aditivos usuales detergentes, aceites de soporte, mejoradores de flujo en frío, mejoradores de lubricidad (lubricity improver), inhibidores de corrosión, desemulsionantes, desempañantes, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metal, colorantes y/o disolventes.

- 5 En el caso de gasolinas, estos son, ante todo, mejoradores de lubricidad (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 el siguiente segmento:

B1) Aditivos detergentes

- 10 Los aditivos detergentes usuales son preferentemente sustancias anfífilas que tienen al menos un residuo de hidrocarburo hidrófugo con un peso molecular medio de número (Mn) de 85 a 20.000 y al menos una agrupación polar que se selecciona entre:

(Da) grupos mono- o poliamino que tienen hasta 6 átomos de nitrógeno, donde al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

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

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

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

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

- 20 (Df) agrupaciones de polioxialquileo de C2 a C4 que están terminadas con grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, en los cuales al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o con grupos carbamato;

(Dg) grupos de carboxilatos;

(Dh) agrupaciones derivadas de anhídrido succínico que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

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

El residuo de hidrocarburo hidrófugo en los aditivos detergentes anteriores, el cual proporciona suficiente solubilidad en el combustible, tiene un peso molecular promedio de número (Mn) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, de modo particularmente preferido de 300 a 5.000, más preferiblemente de 300 a 3.000, todavía más preferiblemente de 500 a 2.500 y principalmente de 700 a 2.500, ante todo de 800 a 1500. Como residuo de hidrocarburo hidrófugo típico, principalmente en unión con las agrupaciones populares, principalmente se toman en consideración residuos de polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un peso molecular promedio de número Mn en cada caso preferentemente de 300 a 5.000, de modo particularmente preferido de 300 a 3.000, más preferiblemente de 500 a 2.500, todavía más preferiblemente de 700 a 2.500 y principalmente de 800 a 1.500.

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

aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente polialqueno-mono- o polialqueno-poliaminas a base de polipropeno o polibuteno altamente reactivo (es decir, con enlaces dobles en su mayoría terminales) o convencional (es decir, con enlaces dobles en su mayoría internos) o poliisobuteno con Mn = 300 a 5000, de modo particularmente preferido 500 a 2500 y principalmente 700 a 2500. Aditivos de este tipo a base de poliisobuteno altamente reactivo, que pueden prepararse a partir del poliisobuteno que puede contener hasta 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, se conocen principalmente por la publicación EP-A 244 616. Si en la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles en su mayoría internos (por lo general 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 la obtención de carbonilo o compuesto carboxilo y aminación subsiguiente en condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación aquí pueden emplearse aminas tales como, por ejemplo, amoníaco, monoaminas o las poliaminas antes mencionadas. Aditivos correspondientes a base de polipropeno se describen principalmente en la publicación WO-A 94/24231.

- 50 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 óxido de nitrógeno y oxígeno, tales como se describen principalmente en la publicación WO-A 97/03946.

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

10 Aditivos que contienen grupos nitro (Db), dado el caso en combinación con grupos hidroxilo son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos del grado de polimerización medio $P = 5$ 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 lo general mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo, α, β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mezclados (por ejemplo, α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

15 Aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Dc) son principalmente productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno que pueden obtenerse de poliisobuteno que de preferencia tiene enlaces dobles en su mayoría terminales con $M_n = 300$ a 5000 con amoníaco, mono- o poliaminas, tal como principalmente se describen en la publicación EP-A 476 485.

20 Aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (Dd) son de preferencia copolímeros de olefinas de C_2 a C_{40} con anhídrido maleico, con una masa molecular total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo se convierten total o parcialmente en las sales de metal alcalino o alcalinotérreo y un residuo remanente de los grupos carboxilo reacciona 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 válvula y pueden emplearse ventajosamente en combinación con detergentes usuales de combustibles como poli(iso)-butenoaminas, tal como se describe en la publicación WO-A 87/01126.

25 Aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo (De) son de preferencia sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un éster alquílico de ácido sulfosuccínico, tal como se describe 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 usuales de combustible, tales como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

30 Aditivos que contienen agrupaciones de polioxialquileo de C_2 - C_4 (Df) son de preferencia poliéteres o polieteraminas, que pueden obtenerse mediante reacción de alcanoles de C_2 a C_{60} , alcanodíoles de C_6 a C_{30} , mono- o dialquilaminas de C_2 a C_{30} , alquilciclohexanoles de C_1 a C_{30} o alquilfenoles de 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 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 tienen las propiedades de aceite portador. Ejemplos típicos de estos son butoxilatos de tridecanol- o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol así como los compuestos de reacción correspondientes con amoníaco.

40 Aditivos que contienen grupos carboxilato (Dg) son de preferencia ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con polioles o alcanoles de cadena larga, principalmente aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/g a 100 °C, tal como se describen principalmente en la publicación DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos; como alcoholes o polioles de ésteres son adecuados, ante todo, representantes de cadena larga, por ejemplo, con 6 a 24 átomos de C. Representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Productos de este tipo también tienen propiedades de aceite portador.

45 Aditivos que contienen agrupaciones derivadas de anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o principalmente imido (Dh) son de preferencia derivados correspondientes de anhídrido succínico sustituidos con alquilo o alqueno y principalmente los derivados correspondientes de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, que pueden obtenerse mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n =$ preferentemente 300 a 5000, de modo particularmente preferido 300 a 3000, más preferiblemente 500 a 2500, todavía más preferiblemente 700 a 2500 y principalmente 800 a 1500, con anhídrido maleico por una ruta térmica en una reacción de eno o por medio del poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, amidas ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di- o poliaminas que presentan grupos amino todavía libres, además de la función amida, derivados de ácido succínico con una función ácida y una función amida, carboximidias con monoaminas, carboximidias con di- o poliaminas que, además de la función imida, presentan grupos amino todavía libres, o diimidias que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. En presencia de agrupaciones imido D(h), el otro aditivo detergente en el sentido de la presente invención y de la divulgación posterior se emplea, no obstante, solamente hasta máximo 100 % de la cantidad en peso de compuestos con estructura de betaína. Aditivos de combustibles de este tipo son conocidos en general y se describen, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferiblemente son los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alqueno, o derivados de los mismos con

aminas y particularmente se prefieren los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o derivados de los mismos con aminas. Son de particular interés en este caso productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminas) como, principalmente, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina, las cuales presentan una estructura de imida.

- 5 Aditivos que contienen agrupaciones generadas mediante la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son de preferencia 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 que tienen $M_n = 300$ a 5000 . "Bases de Mannich- poliisobuteno" de este tipo se describen principalmente en la publicación EP-A 831 141.

Al combustible pueden agregarse uno o varios de los aditivos detergentes mencionados en una cantidad tal que la tasa de dosificación de estos aditivos de detergente sea preferentemente de 25 a 2500 ppm en peso, principalmente de 75 a 1500 ppm en peso, ante todo de 150 a 1000 ppm en peso.

B2) Aceite portador

- 15 Aceites portadores usados conjuntamente pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Aceites portadores minerales adecuados son fracciones obtenidas en el tratamiento de petróleo, tales como aceites a base de claros o aceites de base que tienen viscosidades, por ejemplo, a partir de la clase de SN 500 a 2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxicanolos. Asimismo, una fracción útil que se obtiene en la refinación de aceite mineral y se conoce como "aceite de hidrocrackeo" [hidrocrack oil] (corte destilado al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C que puede obtenerse a partir de aceite mineral natural hidrogenado e isomerizado catalíticamente a alta presión y también desparafinado). Igualmente, son adecuadas las mezclas de los aceites portadores minerales antes mencionados.

- 20 Ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados son poliolefinas (polialfaolefinas o poli-interval-olefinas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres carboxílicos de alcoholes 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).

- 30 Ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados son de preferencia compuestos que contienen agrupaciones de polioxicuileno 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 alquilfenoles de 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 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. A manera de ejemplo, como polieteraminas pueden usarse polialquilen-de C_2 a C_6 -oxidaminas o derivados funcionales de las mismas. Ejemplos típicos de estas son butoxilatos de tridecanol o de isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los productos correspondientes de reacción con amoníaco.

- 40 Ejemplos de carboxilatos de alcoholes de cadena larga son principalmente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbóxicos con alcoholes o polioles de cadena larga, tal como se describen principalmente en la publicación DE-A 38 38 918. En calidad de ácidos mono-, di- o tricarbóxicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos; en calidad de alcoholes o polioles de éster son adecuados, ante todo, representantes de cadena larga, por ejemplo, con 6 a 24 átomos de carbono. Ejemplos 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).

- 45 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.

- 50 Ejemplos de aceites portadores sintéticos particularmente adecuados son poliéteres iniciados con alcohol que tienen aproximadamente 5 a 35, preferentemente alrededor de 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, de óxido de n-butileno y 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 sustituidos con alquilo de cadena larga, donde el residuo alquilo de cadena larga representa principalmente un residuo alquilo de C_6 a C_{18} de cadena larga o ramificado. Como ejemplos particulares pueden mencionarse tridecanol y nonilfenol. Poliéteres iniciados con alcohol particularmente preferido son los productos de reacción (productos de polieterificación) 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, 3-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 óxidos de propileno,

como óxido de 1,2-propileno, óxidos 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 óxidos de alquilenos de C_3 a C_4 , es decir óxidos de propileno como óxido de 1,2-propileno y óxidos de butileno como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. Especialmente se usa óxido de butileno.

- 5 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, donde particularmente se prefieren los poliéteres iniciados con alcohol previamente descritos.

- 10 El aceite portador o la mezcla de diferentes aceites portadores se agrega 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.

B3) Mejoradores de flujo en frío

- 15 Mejoradores de flujo en frío adecuados son, en principio, todos los compuestos orgánicos que son capaces de mejorar el comportamiento de flujo de combustibles de destilado medio o combustibles de diésel en frío. De manera conveniente, deben tener una solubilidad en aceite suficiente. Para esto, principalmente se toman en consideración los mejoradores de flujo en frío empleados habitualmente en destilados medios ("middle distillate flow improvers", "MDFI") de origen fósil, es decir en combustibles diésel minerales usuales. Sin embargo, también pueden usarse compuestos orgánicos que, al usarse en combustibles diésel habituales) presenten parcialmente o en su mayoría de las propiedades de un aditivo de cera anti-asentamiento ("WASA" por Wax Anti-Settling Additivs). También pueden actuar parcialmente o de manera mayoritaria como nucleadores. Sin embargo, también pueden emplearse mezclas de compuestos orgánicos efectivos como MDFI y/o efectivos como WASA y/o efectivos como nucleadores.
- 20

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;
- 25 (K3) polioxialquilenos;
- (K4) compuestos de nitrógeno polares;
- (K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados; y
- (K6) poli(met)acrilatos.

- 30 Pueden emplearse, tanto las mezclas de diferentes representantes de una de las clases (K1) a (K6) respectivas, como también las mezclas de representantes de clases diferentes (K1) a (K6).

- 35 Monómeros adecuados de olefina de C_2 a C_{40} para los copolímeros de la clase (K1) son, por ejemplo, aquellos con 2 a 20, principalmente 2 a 10 átomos de carbono, así como con 1 a 3, preferentemente con 1 o 2, principalmente con 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 α -olefinas, particularmente se prefieren α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y, ante todo, etileno.

En el caso de los copolímeros de la clase (K1), el al menos otro monómero etilénicamente insaturado se selecciona preferentemente entre carboxilatos de alqueniolo, (met)acrilatos y otras olefinas.

- 40 Si se copolimerizan otras olefinas, estas son preferentemente de peso molecular superior al de los monómeros de base de olefina de C_2 a C_{40} antes mencionados. Si como monómero de base de olefina se emplean, por ejemplo, etileno o propeno, como otras olefinas son adecuadas, principalmente, α -olefinas de C_{10} a C_{40} . En la mayoría de los casos se copolimerizan otras olefinas solamente si también se emplean monómeros con funciones de carboxilato.

- 45 (Met)acrilatos 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.

- 50 Carboxilatos de alqueniolo adecuados son, por ejemplo, ésteres de alqueniolo 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 hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Entre estos se prefieren los ésteres de vinilo. Entre los ácidos carboxílicos con residuo de hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α con relación al grupo carboxilo, donde el átomo de α -carbono de modo particularmente preferido es terciario; es decir, el ácido carboxílico

es un llamado ácido carboxílico. Sin embargo, el residuo de hidrocarburo del ácido carboxílico es preferentemente lineal.

Ejemplos de carboxilatos de alqueno adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, neopentanoato de vinilo, hexanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo y los ésteres correspondientes de propenilo, en cuyo caso se prefieren los ésteres de vinilo. Un carboxilato de alqueno particularmente preferido es acetato de vinilo; copolímeros del grupo (K1) típicos resultantes de esto son los copolímeros de acetato de etileno-vinilo ("EVA") empleados con mayor frecuencia. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que pueden emplearse de modo particularmente ventajoso y su preparación se describen en la publicación WO 99/29748.

10 Como copolímeros de la clase (K1) también son adecuados aquellos que contienen dos o más carboxilatos de alqueno, diferentes uno de otro, incorporados al copolímero, y estos se diferencian en la función alqueno y/o en el grupo de ácido carboxílico. Igualmente son adecuados copolímeros que contienen, además del o de los carboxilatos de alqueno, al menos una olefina y/o al menos un (met)acrilato incorporados al polímero.

15 También son adecuados terpolímeros de una α -olefina de C_2 a C_{40} , un éster de alquilo de C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado con 3 a 15 átomos de carbono y un éster de alqueno de C_2 a C_{14} de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono en calidad de copolímeros de la clase (K1). Terpolímeros de este tipo se describen en la publicación WO 2005/054314. Un terpolímero típico de este tipo se compone de etileno, acrilato de 2-etilhexilo acetato de vinilo.

20 El al menos uno de los otros monómeros etilénicamente insaturados está incorporados al polímero 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 a todo el copolímero. La fracción principal en términos de peso de las unidades monoméricas en los copolímeros de la clase (K1) se origina, por lo tanto, por lo general de las olefinas de base de C_2 a C_{40} .

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

30 Polímeros de peine típicos del componente (K2) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, con una α -olefina o un éster insaturado tal 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 maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Polímeros de peine adecuados también pueden 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, por ejemplo, aquellos que se describen en la publicación WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas mezclas de polímeros de peine.

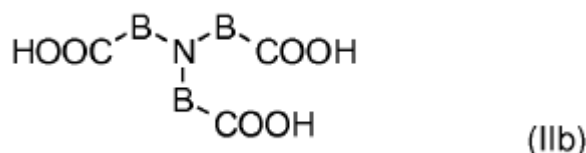
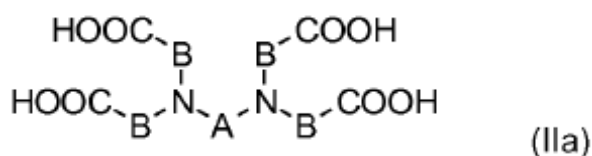
40 Polioxialquilenos adecuados como componente de la clase (K3) son, por ejemplo, ésteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno, ésteres-éteres de polioxialquileno mixtos y mezclas de los mismos. Estos compuestos de polioxialquileno contienen preferiblemente al menos uno, de preferencia al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

45 Compuestos de nitrógeno polares adecuados como componente de la clase (K4) pueden ser de naturaleza tanto iónica, como también no iónica y poseen de preferencia al menos uno, principalmente al menos dos sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general $>NR^7$, en la cual R^7 representa un residuo de hidrocarburo de C_8 a C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno también pueden presentarse en forma cuaternizada, es decir en forma catiónica. Ejemplos de estos compuestos de nitrógeno son sales de amonio y/o amidas que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina, sustituida con al menos un residuo de hidrocarburo, con 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado del mismo. Las aminas contienen de preferencia un residuo alquilo lineal de C_8 a C_{40} . 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 metilbehnilamina. Para esto también son adecuadas mezclas de aminas, principalmente mezclas de aminas accesibles a gran escala, tales como aminas grasas o aminas de resinas hidrogenadas tal como se describen, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Ácidos adecuados para la reacción son, por ejemplo, ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico,

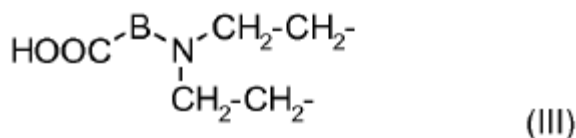
ácido ciclopentan-1,2-dicarboxílico, ácido naftalinadicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con residuos de hidrocarburo de cadena larga.

5 El componente de la clase (K4) es principalmente un producto de reacción, soluble en aceite, de poli(ácidos carboxílicos de C₂ a C₂₀) que tienen al menos un grupo amino terciario, con aminas primarias o secundarias. Los poli(ácidos carboxílicos de C₂ a C₂₀), que tienen al menos un grupo amino terciario y que sirven de base a este producto de reacción, contienen preferentemente al menos 3 grupos carboxilo, principalmente 3 a 12, ante todo 3 a 10 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los poli(ácidos carboxílicos) presentan preferentemente 2 a 10 átomos de carbono; principalmente son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico se conectan de manera adecuada con los poli(ácidos carboxílicos), generalmente por medio de uno o varios átomos de carbono y/o oxígeno. Preferentemente se enlazan a átomos de nitrógeno terciarios que, en el caso de varios átomos de nitrógeno, se enlazan mediante cadenas de hidrocarburo.

10 El componente de la clase (K4) es de preferencia un producto de reacción, soluble en aceite, a base de poli(ácidos carboxílicos de C₂ a C₂₀) que tienen al menos un grupo amino terciario, de la fórmula general IIa o IIb



15 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



20 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 una WASA.

Además, el producto de reacción soluble en aceite preferido del componente (K4), principalmente aquel de las fórmulas generales 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 en grupos amida.

25 Grupos de 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 de preferencia 2 a 4, principalmente 2 o 3 átomos de carbono.

30 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 de preferencia 1 a 10, principalmente 1 a 4 átomos de carbono.

35 Las aminas primarias y secundarias como reactantes con los poli(ácidos carboxílicos) para la formación del componente (K4) son habitualmente monoaminas, principalmente monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden seleccionarse de una gran cantidad de aminas que portan residuos de hidrocarburos, dado el caso enlazados entre sí.

Por lo general, estas aminas que sirven de base a los productos de reacción solubles en aceite del componente (4) son aminas secundarias y tienen la fórmula general HN(R₈)₂ en la cual ambas 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 larga son de preferencia de cadena recta y ramificados sólo en un grado bajo. Por lo general, con respecto a sus residuos alquilo de cadena larga las aminas secundarias mencionadas se derivan de ácido graso de procedencia natural o de sus derivados. Ambos residuos R₈ preferentemente son iguales

5 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 puede estar presente sólo una parte en forma de estructuras de amida y otra parte en forma de sales de amonio. Preferentemente, se presentan solamente unos pocos o ningún grupo de ácido libre. Preferentemente, los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) se presentan completamente en forma de las estructuras de amida.

10 Ejemplos típicos de componentes (K4) de este tipo son productos de reacción del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminatetraacético o del ácido propilen-1,2-diaminatetraacético respectivamente con 0,5 a 1,5 moles por grupo carboxilo, principalmente 0,8 a 1,2 moles por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitinamina, amina grasa de dicoco, diestearilamina, dibehenilamina o principalmente amina grasa de disebo. Un componente (K4) particularmente preferido es el componente de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminatetraacético y 4 moles de amina grasa de disebo hidrogenada.

15 Como otros ejemplos típicos para el componente (K4) pueden mencionarse las sales de N,N-dialquilamonio de benzoatos de 2-N',N'-dialquilamida, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de anhídrido ftálico y 2 moles de amina grasa de disebo, donde esta última puede ser hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alqueno-espirobis lactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo, amina grasa de disebo y/o amina grasa de sebo, donde las dos últimas pueden ser hidrogenadas o no hidrogenadas.

20 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.

25 Ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados, adecuados como mejorador de flujo en frío del componente de la clase (K5), son, por ejemplo, las amidas de ácido carboxílico solubles en aceite y carboxilatos de ácido orto-sulfobenzoico, en los cuales la función de ácido sulfónico se encuentra presente en forma de sulfonato con cationes de amonio sustituidos con alquilo, tal como se describen en la publicación EP-A 261 957.

30 Poli(met)acrilatos adecuados como mejoradores de flujo en frío del componente de la clase (K6) son tanto los homopolímeros, como también los copolímeros de acrilatos y metacrilatos. Se prefieren copolímeros de al menos dos (met)acrilatos diferentes entre sí que se diferencian con respecto al alcohol esterificado. Dado el caso, el copolímero contiene en forma copolimerizada además otro monómero etilénicamente insaturado, distinto del mismo. El peso molecular medio de peso del polímero es preferentemente de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferido es un copolímero de ácido metacrílico y metacrilatos de alcoholes saturados de C₁₄ y de C₁₅, donde los grupos ácidos son neutralizados con aminas de resina hidrogenadas. Poli(met)acrilatos adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación WO 00/44857.

35 Al combustible de destilado medio o al combustible de 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, más preferiblemente 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.

40 B4) Mejoradores de lubricidad

Los mejoradores de lubricidad (Lubricity Improver y Friction Modifier) adecuados se basan usualmente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Ejemplos típicos son el ácido graso de aceite de resina como se describe, por ejemplo, en la publicación WO 98/004656 y monooleato de glicerilo. Los productos de reacción descritos en US 6 743 266 B2 de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo, triglicéridos y alcanolaminas también son adecuados como tales mejoradores de lubricidad.

45 B5) Inhibidores de corrosión

Inhibidores de corrosión adecuados son, por ejemplo, succinatos, ante todo con polioles, derivados de ácido graso, por ejemplo, oleatos, ácidos grasos oligomerizados, etanolamina sustituidas y productos que se venden bajo el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Ethyl Corporation).

50 B6) Desemulsionantes

Desemulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales de metal alcalino y 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 en bloque de EO/PO, polietileniminas o incluso polisiloxanos.

55

B7) Desempañantes

Desempañantes adecuados son, por ejemplo, condensados alcoxilados de fenol-formaldehído como, por ejemplo, los productos que pueden obtenerse bajo el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antiespumantes

- 5 Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter como, por ejemplo, los productos que pueden obtenerse bajo el nombre comercial TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSILO (Rhone Poulenc).

B9) Mejoradores de número de cetano

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

B10) Antioxidantes

Antioxidantes adecuados son, por ejemplo, fenoles sustituidos como 2,6-di-ter.-butilfenol y 6-di-ter.-butil-3-metilfenol, así como fenilendiaminas como N,N'-di-sec.-butil-p-fenilendiamina.

B11) Desactivadores de metal

- 15 Desactivadores de metal adecuados son, por ejemplo, derivados de ácido salicílico como N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

B12) Disolventes

- 20 Son adecuados, por ejemplo, disolventes orgánicos apolares como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo, tolueno, xilenos, "white spirit" y productos que se venden bajo los nombres comerciales SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo, alcoholes como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol. Disolventes de este tipo se agregan al combustible diésel por lo general, conjuntamente con los aditivos y co-aditivos antes mencionados que los deben disolver o diluir para un mejor manejo.

C) Combustibles

- 25 El aditivo que va a usarse según la invención es adecuado de manera extraordinaria como aditivo de combustible y pueden emplearse en principio en cualquier combustible. Se produce toda una serie de efectos ventajosos al operar motores de combustión con combustibles.

- 30 Por lo tanto, también son objeto de la presente divulgación combustibles, principalmente combustibles de destilado medio, con un contenido del aditivo cuaternizado a usar según la invención en calidad de aditivo para lograr efectos ventajosos al operar motores de combustión, por ejemplo, motores diésel, principalmente en motores diésel de inyección directa, ante todo de motores diésel con sistema de inyección de conducto común (common-rail). Este contenido efectivo (tasa de dosificación) se encuentra por lo general en 10 a 5000 ppm en peso, preferentemente 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 combustible.

- 35 Combustibles de destilado medio, tales como combustibles diésel o aceites de calefacción, son preferentemente refinados de petróleo que habitualmente tienen un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son por lo general destilados que tienen un punto a 95 % de hasta 360 °C o incluso superior. Sin embargo, estos también pueden ser los llamados "Ultra Low Sulfur Diesel" o "City Diesel", 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 combustibles de destilado medio y combustibles minerales de diésel que pueden obtenerse mediante refinación, también son adecuados aquellos que pueden obtenerse mediante gasificación de carbón o licuefacción de gas [combustibles "gas to liquid" (GTL)] o mediante licuefacción de la biomasa [combustibles "biomass to liquid" (BTL)]. También son adecuadas mezclas de los combustibles de destilado medio y combustibles diésel antes mencionados con combustibles regenerativos, tales como biodiésel o bioetanol.

- 40 Las calidades de los aceites de calefacción y combustibles diésel se encuentran establecidas en detalle, por ejemplo, en las normas DIN 51603 y EN 590 (cf. también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, página 617 y siguientes).

- 50 El aditivo cuaternizado a usar según la invención también puede emplearse, además de su uso en los combustibles de destilado medio antes mencionados de origen fósil, vegetal o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, en mezclas de tales destilados medios con aceites biocombustibles (biodiésel). Mezclas de este tipo también están comprendidas en el sentido de la presente invención y de la divulgación posterior por el término

"combustible de destilado medio". Estas son usuales en el comercio y contienen por lo general 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 aceite biocombustible.

- 5 Aceites biocombustibles se basan por lo general en ésteres de ácido graso, de preferencia esencialmente en ésteres alquílicos de ácidos grasos que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres alquílicos se entienden habitualmente ésteres de alquilo inferior, principalmente ésteres de alquilo de C₁ a C₄, que pueden obtenerse mediante transesterificación de los glicéridos, principalmente triglicéridos, provenientes de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, por medio de alcoholes inferiores, por ejemplo, etanol o ante todo metanol ("FAME").
- 10 Ésteres de alquilo inferior típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales que se usan como aceite combustible o componentes de este son, por ejemplo, éster metílico de aceite 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").

- 15 Los combustibles de destilado medio y los combustibles diésel son, de manera particularmente preferida, aquellos que tienen un contenido bajo de azufre, es decir un contenido de azufre inferior a 0,05 % en peso, preferentemente inferior a 0,02 % en peso, principalmente inferior a 0,005 % en peso y especialmente inferior a 0,001 % en peso de azufre.

- 20 Como gasolinas se toman en consideración todas las composiciones de gasolina habituales en el comercio. Como representante típico debe mencionarse aquí el combustible de base Eurosuper habitual en el comercio según la norma EN 228. Además, las composiciones de gasolina de la especificación según la norma WO 00/47698 también son campos de aplicación posibles para la presente invención.

El aditivo cuaternizado a usarse según la invención es adecuado principalmente como aditivo de combustible en composiciones combustibles, principalmente en combustibles diésel, para superar los problemas expuestos al principio en motores diésel de inyección directa, ante todo en aquellos que tienen sistemas de inyección de conducto común (common-rail).

- 25 La invención se describirá ahora con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos de realización. Principalmente, los procedimientos de ensayo mencionados a continuación son parte de la divulgación general de la solicitud y no se limitan a los ejemplos concretos de realización.

Sección experimental:

A. Procedimientos generales de ensayo

- 30 1. Ensayo XUD9 - Determinación de la restricción de flujo (Flow Restriction)

La realización se efectúa según determinaciones estándar de acuerdo con CEC F-23-1-01.

2. Ensayo DW10 - Determinación de la pérdida de potencia por sedimentaciones en el inyector en el motor diésel de conducto común [Common Rail]

2.1. DW10- KC - Ensayo de mantenimiento de limpieza [Keep Clean]

- 35 El ensayo Keep Clean es conforme con el procedimiento de ensayo CEC F-098-08 número 5. Se emplea la misma configuración de ensayo y el tipo de motor (PEUGEOT DW10) que en el procedimiento de CEC.

Modificación y particularidades:

En los ensayos se usaron inyectores limpios. La duración de limpieza en el baño de ultrasonido en agua a 60 °C + más 10 % de Superdecontaminas (Intersciences, Bruselas) fue de 4 h.

- 40 **Tiempos de operación del ensayo:**

La duración del ensayo fue de 12 horas sin fases de apagado. El ciclo de ensayo de una hora de la CEC F-098-08, representado en la figura 2, fue realizado 12 veces en este caso.

Determinación de potencia:

- 45 La potencia inicial P_{0,KC} [kW] es calculada a partir del par de torsión medido a 4000/minuto de carga completa directamente después del inicio del ensayo y la marcha en caliente del motor. El procedimiento se describe en el número 5 del procedimiento de ensayo (CEC F-98-08). En tal caso, se usa la misma estructura de ensayo y el tipo de motor PEUGEOT DW10.

La potencia final (P_{end,KC}) se determina en el 12º ciclo en la etapa 12 (véase tabla, figura 2). Aquí también el punto de operación es de 4000/minuto de carga completa. P_{end,KC} [kW] se calcula a partir del par de torsión medido.

- 50 La pérdida de potencia en el ensayo KC se calcula tal como sigue:

$$\text{Pérdida de potencia ,KC [\%]} = \left(1 - \frac{Pend, KC}{P0, KC} \right) * 100$$

2.2. Dirty Up - Clean Up (DU-CU) [ensuciamiento-limpieza] de DW10

5 El ensayo de DU-CU es conforme con el procedimiento de ensayo de CEC F-098-08 número 5. El procedimiento se describe en el número 5 del procedimiento de ensayo (CEC F-98-08). En tal caso se usa la misma estructura de ensayo y el tipo de motor PEUGEOT DW10.

10 El ensayo de DU - CU se compone de dos ensayos que se realizan sucesivamente. El primer ensayo sirve para la formación de sedimentación (DU), el segundo para eliminar las sedimentaciones (CU). Después del DU se determina la pérdida de potencia (Powerloss). Después de terminar la operación de DU, el motor no es operado durante al menos 8 horas y se enfría a temperatura ambiente. Después, se inicia la CU con el combustible de CU, sin desmontar y limpiar los inyectores. Las sedimentaciones y la pérdida de potencia se reducen en el caso ideal en el transcurso del ensayo de CU.

Modificación y particularidades:

Los inyectores limpiados han sido instalados en el motor antes de cualquier ensayo de DU. La duración de limpieza en el baño de ultrasonido a 60 °C, agua + 10 % de Superdecontaminas (Intersciences, Bruselas) fue de 4 horas.

15 **Tiempos de operación del ensayo:**

El tiempo del ensayo fue de 12 horas para el DU y 12 horas para la CU. El motor fue operado en el ensayo de DU y CU sin fases de apagado.

El ciclo de ensayo de una hora, de la CEC F-098-08, representado en la figura 2, fue realizado en este caso respectivamente 12 veces.

20 **Determinación de potencia:**

La potencia inicial P0,du [kW] es calculada a partir del par de torsión medido a 4000/minuto de carga completa directamente después del inicio del ensayo y de la marcha en caliente del motor. El procedimiento se describe igualmente en el número 5 del procedimiento de ensayo.

25 La potencia final (Pend,du) se determina en el 12° ciclo en la etapa 12 (véase la anterior tabla). Aquí también el punto de operación es 4000/minuto de carga completa. Pend,du [kW] se calcula a partir del par de torsión medido.

La pérdida de potencia en el DU se calcula tal como sigue:

$$\text{Pérdida de potencia ,du [\%]} = \left(1 - \frac{Pend, du}{P0, du} \right) * 100$$

Clean up [limpieza]

30 La potencia inicial P0,cu [kW] se calcula a partir del par de torsión medido a 4000/minuto de carga completa directamente después del inicio del ensayo y marcha en caliente del motor en la CU. El procedimiento se describe igualmente en el número 5 del procedimiento de ensayo.

La potencia final (Pend,cu) se determina en el 12° ciclo en la etapa 12, (véase tabla figura 2). Aquí también el punto de operación es 4000/minuto de carga completa. Pend,cu [kW] se calcula del par de torsión medido.

35 La pérdida de potencia en el ensayo de CU se calcula tal como sigue (número negativo en caso de pérdida de potencia en el ensayo de cu significa un aumento de potencia)

$$\text{Pérdida de potencia (DU,CU)[\%]} = \left(\frac{Pend, du - pend, cu}{P0, du} \right) * 100$$

Como combustible fue empleado un combustible diésel habitual en el comercio de la compañía Haltermann (RF-06-03). A este fue agregado 1 ppm en peso de zinc en forma de una solución de di-dodecanoato de zinc para generar artificialmente la formación de sedimentaciones en los inyectores.

3. Ensayo IDID - Determinación de un efecto aditivo contra sedimentaciones de inyectores internas

5 La formación de sedimentaciones en el interior del inyector fue caracterizada por medio de las desviaciones de las temperaturas de los gases de escape de los cilindros a la salida del cilindro al iniciar en frío el motor DW10.

Para promover la formación de sedimentaciones, al combustible se agregó 1 mg/l de sal de Na de un ácido orgánico, 20 mg/l de ácido dodecenilsuccínico y 10 mg/l de agua.

El ensayo se realiza como un ensayo dirty-up-clean-up (DU-CU).

10 DU-CU es conforme con el ensayo de CEC procedimiento F-098-08 número 5.

El ensayo DU - CU se compone de dos ensayos individuales que se realizan sucesivamente. El primer ensayo sirve para la formación de sedimentación (DU), el segundo ensayo sirve para eliminar las sedimentaciones (CU).

Después de la operación de DU, después de una fase de reposo de al menos ocho horas, se realiza un inicio en frío del motor con marcha al vacío subsiguiente de 10 minutos.

15 Después se inicia la CU con el combustible de CU, sin desmontar y limpiar los inyectores. Después de la operación de CU durante 8 horas, después de una fase de reposo de al menos ocho horas, se realiza un inicio en frío del motor con marcha al vacío subsiguiente de 10 minutos. La evaluación se efectúa comparando los perfiles de temperatura para los cilindros individuales después de inicio en frío de la operación de DU y de CU.

20 El ensayo de IDID indica la formación de sedimentación interna en el inyector. Como parámetros sirve en este ensayo la temperatura de gas de escape de los cilindros individuales. En un sistema inyector sin IDID se incrementan las temperaturas de gas de escape de los cilindros de manera uniforme. En el caso del IDID presente, las temperaturas de gas de escape de los cilindros individuales se incrementan de una manera no uniforme y divergen entre sí.

25 Los sensores de temperatura se encuentran detrás de la salida del cabezal del cilindro en el colector de gases de escape. Una divergencia significativa de las temperaturas de cilindros individuales (por ejemplo, > 20 °C) indican la presencia de sedimentaciones internas del inyector (IDID).

30 Los ensayos (DU y CU) se realizan respectivamente con un tiempo de operación de 8 horas. El ciclo de ensayo de la CEC F-098-08 de una hora se realiza respectivamente 8 veces. En caso de divergencias de las temperaturas de cilindros individuales de más de 45 °C con respecto al valor medio de todos los 4 cilindros, el ensayo se interrumpe prematuramente.

B. Ejemplos de preparación y de análisis:

Reactantes usados:

	N,N-dimetiletanolamina	CAS. 108-01-0	compañía BASF
	óxido de 1,2-propileno	CAS. 75-56-9	compañía BASF
35	óxido de 1,2-butileno	CAS. 106-88-7	compañía BASF
	ter-butóxido de potasio	CAS. 865-47-4	compañía Aldrich
	oxalato de dimetilo	CAS. 553-90-2	compañía Aldrich
	Solvente Naftha Heavy	CAS. 64742-94-5	compañía Exxon Mobil
	óxido de estireno	CAS. 96-09-3	compañía Aldrich
40	2-etilhexanol	CAS. 104-76-7	compañía BASF
	ácido láurico	CAS. 143-07-7	compañía Aldrich
	isotridecanol N	CAS. 27458-92-0	compañía BASF
	ácido acético, puro	CAS. 64-19-7	compañía Aldrich
	ácido fórmico, 85 % en H ₂ O	CAS 64-18-6	compañía Kraft
45	formalina, 36,5 %	CAS 50-00-0	compañía Aldrich

Se determinaron polidispersidades D por medio de cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo de síntesis 1: N,N-dimetiletanolamina * 15 PO (A)

5 En una autoclave de 2 l se mezcla N,N-dimetiletanolamina (76,7 g) con ter.-butóxido de potasio (4,1 g). Se purga tres veces con N₂, se ajusta una presión previa de aproximadamente 1,3 bares de N₂ y la temperatura se incrementa 130 °C. Se dosifica óxido de 1,2-propileno (750 g) durante un lapso de 10 h de manera que la temperatura permanece entre 129 °C-131 °C. A continuación, se sigue agitando durante 6 horas a 130 °C, se purga con N₂, se enfría a 60 °C y se vacía al reactor. El óxido de propileno excesivo se elimina en el evaporador de rotación al vacío. El producto crudo básico es neutralizado con ayuda de silicatos de Mg habituales en el comercio, el cual, a continuación, es eliminado por filtración. Se obtienen 831 g del producto en forma de un aceite naranja (TBN 58,1 mg de KOH/g; 1,16 D).

Ejemplos de síntesis 2: N,N-dimetiletanolamina * 25 de BuO (B)

15 En una autoclave de 2 l se mezcla N,N-dimetiletanolamina (47,1 g) con ter.-butóxido de potasio (5,0 g). Se purga tres veces con N₂, se ajusta una presión previa de aproximadamente 1,3 bares de N₂ y la temperatura se incrementa a 140 °C. Se dosifica óxido de 1,2-butileno (953 g) durante un lapso de 9 h de manera que la temperatura permanece entre 138 °C-141 °C. A continuación, se sigue agitando durante 6 horas a 140 °C, se purga con N₂, se enfría a 60 °C y se vacía el reactor. El óxido de butileno o excesivo se elimina en el evaporador de rotación al vacío. El producto crudo básico es neutralizado con ayuda de silicatos de Mg habituales en el comercio, los cuales después eliminan mediante filtración. Se obtienen 1000 g del producto en forma de un aceite amarillo (TBN 28,1 mg de KOH/g; 1,12 D).

20 **Ejemplos de síntesis 3: N,N-dimetiletanolamina * 15 PO cuaternizada con oxalato de dimetilo (I)**

25 Se mezcla polieteramina (A) (250 g) del ejemplo de síntesis 1 con oxalato de dimetilo (59 g) y ácido láurico (12,5 g) y la mezcla de reacción es agitada durante 4 h a una temperatura de 120 °C. a continuación, se elimina el oxalato de dimetilo excesivo en el evaporador de rotación al vacío (p = 5 mbares) a una temperatura de 120 °C. Se obtienen 290 g del producto. El análisis de RMN ¹H de la polieteramina cuaternizada obtenida de esta manera muestra la cuaternización.

Ejemplos de síntesis 4: N,N-dimetiletanolamina * 25 BuO cuaternizada con oxalato de dimetilo (II)

30 Se mezcla polieteramina (B) (250 g) del ejemplo de síntesis 2 con oxalato de dimetilo (67,3 g) y ácido láurico (6,2 g) y la mezcla de reacción se agita durante 4,5 h a una temperatura de 120 °C. A continuación, se elimina el oxalato de dimetilo excesivo en el evaporador de rotación al vacío (p = 5 mbar) a una temperatura de 120 °C. Se obtienen 270 g del producto. El análisis de RMN ¹H de la polieteramina cuaternizada obtenida de esta manera muestra la cuaternización.

Ejemplos de síntesis 5: N,N-dimetiletanolamina * 25 BuO cuaternizada con óxido de estireno/ácido acético (III)

35 La polieteramina (B) (400 g) del ejemplo de síntesis 2 se disuelve en Solvent Naftha Heavy (436 g), se mezcla con óxido de estireno (24,0 g) y ácido acético (12,0 g) y a continuación, se agitan durante 8 h a una temperatura de 80 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtienen 870 g del producto. El análisis de RMN ¹H de la solución obtenida de esta manera de la polieteramina cuaternizada en Solvent Naftha Heavy muestra la cuaternización.

40 **Ejemplos de síntesis 6: N,N-dimetiletanolamina * 15 PO cuaternizada con óxido de propileno/ácido acético (IV)**

45 En una autoclave de 2 l se disuelve polieteramina (A) (305 g) del ejemplo de síntesis 1 en 2-etilhexanol (341 g) y se mezcla con ácido acético (18,3 g). Se purga tres veces con N₂, se ajusta una presión previa de aproximadamente 1,3 bares de N₂ y la temperatura se incrementa 130 °C. Se adiciona dosificando óxido de 1,2-propileno (17,7 g). A continuación, sigue agitándose durante 5 h a 130 °C, se purga con N₂, se enfría a 40 °C y se vacía el reactor. El óxido de propileno excesivo se elimina en el evaporador de rotación al vacío. Se obtienen 675 g del producto en forma de un aceite naranja. El análisis de RMN ¹H de la solución obtenida de esta manera de la polieteramina cuaternizada en 2-etilhexanol muestra la cuaternización.

Ejemplos de síntesis 7: N,N-dimetiletanolamina * 15 PO cuaternizada con óxido de etileno/ácido acético (V)

50 En una autoclave de 2 l se diluyen polieteramina (A) (518 g) del ejemplo de síntesis 1 en 2-etilhexanol (570 g) y se mezcla con ácido acético concentrado (30 g). Se purga tres veces con N₂, se establece una presión previa de aproximadamente 1,3 bares de N₂ y se incrementa la temperatura a 130 °C. Se agrega dosificando óxido de etileno (22 g). A continuación, sigue agitándose durante 5 h a 130 °C, se purga con N₂, se enfría a 40 °C y se vacía el reactor. Se obtienen 1116 g del producto en forma de un aceite naranja. El análisis de RMN ¹H de la solución obtenida de esta manera de la polieteramina cuaternizada en 2-etilhexanol muestra la cuaternización.

Ejemplos de síntesis 8: Isotridecanol N * 22 BuO: poliéter (C)

La preparación del poliéter a partir de isotridecanol N y óxidos de 1,2-butileno en proporción molar de 1:22 se efectúa según procedimientos conocidos por medio de catálisis con DMC, tal como se describe, por ejemplo, en la publicación EP1591466A.

5 Ejemplos de síntesis 9: Isotridecanol (tridecanol N, BASF) * 22 BuO aminado con NH₃: polieteramina prim. (D)

La preparación de la polieteramina prim. (D) mediante reacción del poliéter (C) del ejemplo de síntesis 8 con NH₃ en presencia de un catalizador de hidrogenación adecuado se efectúa según procedimientos conocidos como se describen, por ejemplo, en la publicación DE3826608A. el análisis de la polieteramina (D) obtenida de esta manera da lugar a TBN 32,0 mg de KOH/g.

Ejemplos de síntesis 10: Ter. polieteramina (E)

La polieteramina (D) (400 g) del ejemplo de síntesis 9 se mezcla con ácido fórmico (65,3 g, 85 % en H₂O) con enfriamiento en baño de hielo. La mezcla de reacción se calienta a continuación a una temperatura de 45 °C y gota a gota se adiciona una solución de formaldehído (44,9 g, 36,5 % en H₂O) a esta temperatura, en cuyo caso el dióxido de carbono que se libera se extrae del recipiente de reacción. La mezcla de reacción es agitada durante 16 h a una temperatura de 80 °C. A continuación, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se mezcla con ácido clorhídrico (37 %; 35,4 g) y se agita durante 1 h a temperatura ambiente. Se adiciona H₂O (500 ml) y la fase acuosa se ajusta a un valor de pH de aproximadamente 10 adicionando potasa al 50 %. A continuación, se extrae la mezcla varias veces con éter de ter.-butil-metilo (en total 1200 ml). Las fases orgánicas unidas se lavan con solución acuosa saturada de NaCl, se sacan sobre MgSO₄ y se retira el disolvente al vacío. Se obtienen 403 g del producto en forma de un aceite amarillo. El análisis de RMN ¹H de la polieteramina terciaria, así obtenida muestra la dimetilación reductiva.

Ejemplos de síntesis 11: Isotridecanol (Tridecanol N, BASF) * 22 BuO aminada con NH₃, dimetilada, reducida, cuaternizada con oxalato de dimetilo (VI)

La ter. polieteramina (E) (172 g) del ejemplo de síntesis 10 se mezcla con oxalato de dimetilo (55,3 g) y ácido láurico (5,2 g) y la mezcla de reacción se agita durante 4 h a una temperatura de 120 °C. A continuación, se elimina el oxalato de dimetilo excesivo en el evaporador de rotación al vacío (p = 5 mbar) a una temperatura de 120 °C. El análisis de RMN ¹H de la polieteramina cuaternizada obtenida de esta manera muestra la cuaternización.

30 Ejemplos de síntesis 12: Isotridecanol (tridecanol N, BASF) * 22 BuO aminado con NH₃, dimetilado, cuaternizado óxido de estireno/ácido acético (VII)

La ter. polieteramina (E) (200 g) del ejemplo de síntesis 10 se disuelve en tolueno (222 g), se mezcla con óxido de estireno (14,4 g) y ácido acético concentrado (7,2 g) y a continuación, se agita durante 7 h a una temperatura de 80 °C. El análisis de RMN ¹H de la solución obtenida de esta manera muestra la cuaternización.

C. Ejemplos de aplicación:

35 En los siguientes ejemplos de aplicación se usan los aditivos, ya sea como sustancia pura (tal como se sintetizan en los ejemplos de preparación anteriores) o en forma de un paquete de aditivos.

Ejemplo de aplicación 1: Determinación del efecto aditivo en la formación de sedimentaciones en boquilla de inyección de motor diésel

a) Ensayos XUD9

40 Combustible usado: RF-06-03 (diésel de referencia, Haltermann Products, Hamburgo) los resultados se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1: ensayos XUD9

Ejemplo	Designación	Dosificación según ejemplo de preparación [mg de ingrediente activo/kg]	Flow restriction [restricción de flujo] 0,1 mm de recorrido de aguja [%]
#1	M1, según ejemplo de preparación 4	30	20,9
#2	M2, según ejemplo de preparación 3	30	44,5

b) Ensayo DW10

Los resultados del experimento se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados del ensayo DW10

Aditivo	Dosis [mg/kg]	Powerloss [pérdida de potencia] KC	Pérdida de potencia DU	Pérdida de potencia DU-CU
Valor de base	0	5.0 %		
M1, según ejemplo de preparación 6, Keep-Clean	80	0.61 %		
M2, según ejemplo de preparación 3, Clean-up	75		2,8 %	1,7 %

Ejemplo de aplicación 2: Limpieza de válvulas de entrada (motor Otto con inyección de tubo de succión)

Procedimiento: MB M102 E (CEC F-05-93)

Combustible: E5 gemäß EN 228

5 Aditivo según ejemplo de síntesis 4

Resultados:

	Sedimentación en válvula de asiento después de final de ensayo (mg/V)
Valor de base (sin aditivo)	112
Con 116 mg/kg de aditivo	86

Ejemplo de aplicación 3: Limpieza del inyector

(motor Otto de inyección directa)

10 Procedimiento: BASF procedimiento interno

Motor: cargado con cuatro cilindros de 1,6 litros de capacidad

Duración del ensayo: 60 horas

Combustible: combustible de ensayo con 7 % en volumen de componentes que contienen oxígeno

Aditivos:

15 A: aditivo según el ejemplo de síntesis 4

B: aditivo según el ejemplo de síntesis 3

	Valor FR* inicio de ensayo	Valor FR* fin de ensayo	Aspecto de inyector fin de ensayo
Valor de base (sin aditivo)	0,95	1,00	Véase Fig. 1a
con 116 mg/kg de aditivo A	0,96	0,94	Véase Fig. 1b
con 116 mg/kg de aditivo B	0,96	0,93	Véase Fig. 1c

*: el valor FR es un parámetro detectado por medio del control del motor, el cual se correlaciona con la duración de la operación de inyección del combustible en la cámara de combustión. Cuanto más pronunciada sea la formación de sedimentaciones en las boquillas del inyector, tanto más larga es la duración de inyección y más alto el valor FR. a la inversa, el valor FR permanece constante o disminuye ligeramente de modo tendencial si las boquillas del inyector permanecen libres de sedimentaciones.

Se hace referencia expresamente a la divulgación de las publicaciones citadas aquí.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado, donde el producto de reacción puede obtenerse mediante reacción

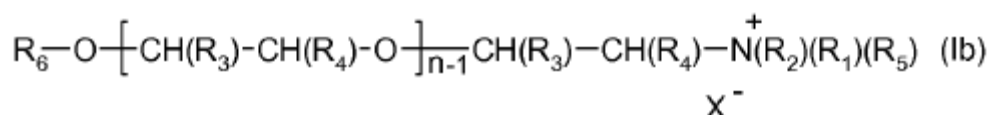
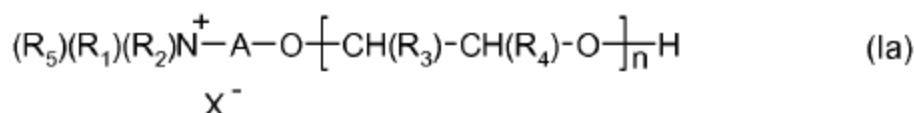
a) de una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino terciario, cuaternizable, con

5 b) un agente de cuaternización que convierte al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario, como aditivo de gasolina para reducir o evitar sedimentaciones en el sistema de entrada de un motor Otto

o como aditivo de combustible diésel para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa

y/o para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa o como aditivo para disminuir y/o impedir sedimentaciones en los sistemas de inyección y/o para reducir y/o evitar Internal Diesel Injector Deposits (IDID) [depósitos en el inyector diésel interno], y/o para disminuir y/o impedir sedimentaciones en las boquillas de inyección en los motores diésel de inyección directa, donde el compuesto de nitrógeno cuaternizado se selecciona entre compuestos de la fórmula general Ia o Ib,

10



15 en las cuales

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan alquilo de C₁-C₆, hidroxialquilo de C₁-C₆, hidroxialquenilo de C₁-C₆, o aminoalquilo de C₁-C₆, o R₁ y R₂ forman conjuntamente un residuo de alquileno de C₂-C₆, oxialquileno de C₂-C₆ o aminoalquileno de C₂-C₆;

R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan H, alquilo de C₁-C₆ o fenilo;

20 R₅ representa un residuo introducido mediante cuaternización, seleccionado entre alquilo de C₁-C₆, hidroxialquilo de C₁-C₆ o -CH₂CH(OH)arilo;

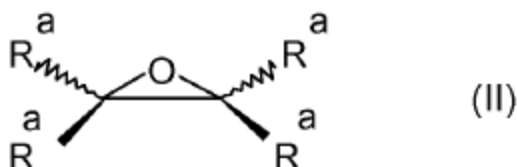
R₆ representa alquilo de C₁-C₂₀ o arilo o alquilarilo;

A representa un residuo de alquileno de C₂-C₆, de cadena recta o ramificado, el cual, dado el caso, está interrumpido por uno o por varios heteroátomos como N, O y S; n representa un valor numérico entero de 1 a 30 y

25 X⁻ representa un anión resultante de la reacción de cuaternización;

donde el agente de cuaternización se selecciona entre

(i) un epóxido de la fórmula general II



en donde los residuos R^a allí contenidos son iguales o diferentes y representan H o un residuo de hidrocarbilo,

30 (ii) un salicilato seleccionado entre tales como salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n- y i-propilo, y salicilato de n-, i- o ter-butilo;

(iii) un oxalato seleccionado entre oxalato de dimetilo y oxalato de dietilo; y

(iv) carbonato de dimetilo.

2. Uso según la reivindicación 1, donde la amina sustituida con poliéter tiene un peso molecular promedio de número en el intervalo de 500 a 5000.
3. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde el combustible se selecciona entre combustible es de diésel, gasolinas, combustibles de biodiésel y gasolinas que contienen alcohol.
- 5 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 como aditivo de gasolina para reducir o impedir sedimentaciones en el sistema de entrada de un motor Otto, para reducir o impedir sedimentaciones en boquilla de inyección de motores Otto de inyección directa.
- 10 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 como aditivo para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, para reducir el consumo de combustible de motores diésel con sistemas de inyección de conducto común [Common-Rail], y/o para minimizar la pérdida de potencia (powerloss) en motores diésel de inyección directa, para minimizar la pérdida de potencia en motores diésel con sistemas de inyección de conducto común o como aditivo para disminuir y/o impedir sedimentaciones en los sistemas de inyección, para reducir y/o impedir los Internal Diesel Injector Deposits (IDID) [depósitos de inyector diésel interno] y/o para disminuir y/o impedir sedimentaciones en las boquillas de inyección en motores diésel de inyección directa, para disminuir y/o impedir sedimentaciones en sistemas de inyección de conducto común.
- 15

Aspecto de inyector fin de ensayo

Fig.1a

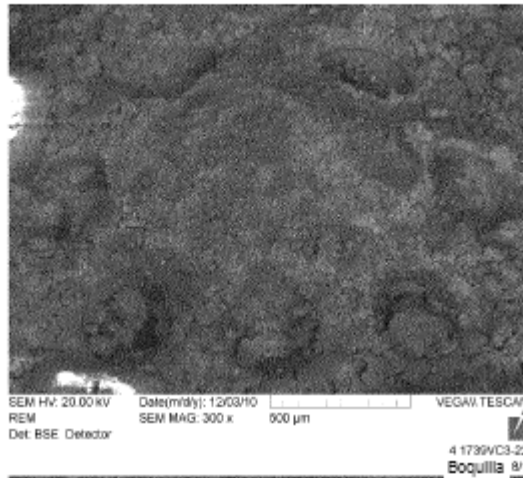


Fig.1b

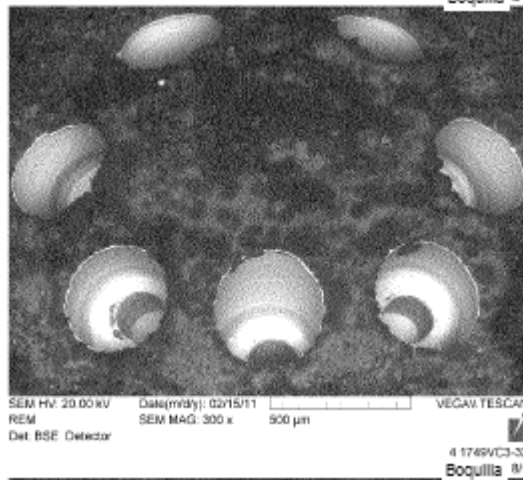
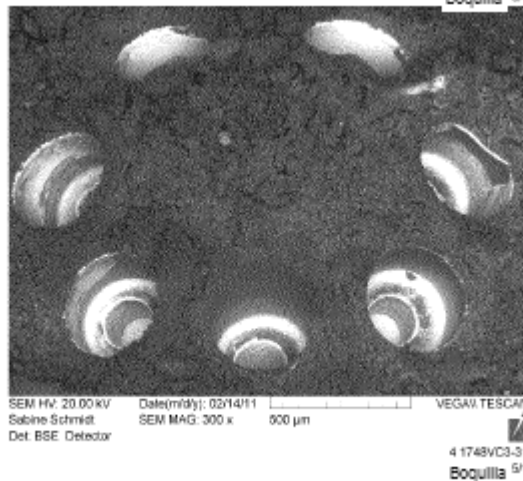


Fig. 1c



Etapa	Duración [minutos]	Revoluciones de motor [rpm] +/- 20	Carga [%]	Par de torsión [Nm] +/- 5	Temperatura de gas de escape después de enfriador de aire de carga [°C]
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
	$\Sigma=1$ Std				

* Para el intervalo esperado, véase anexo 06.5

** Valor meta

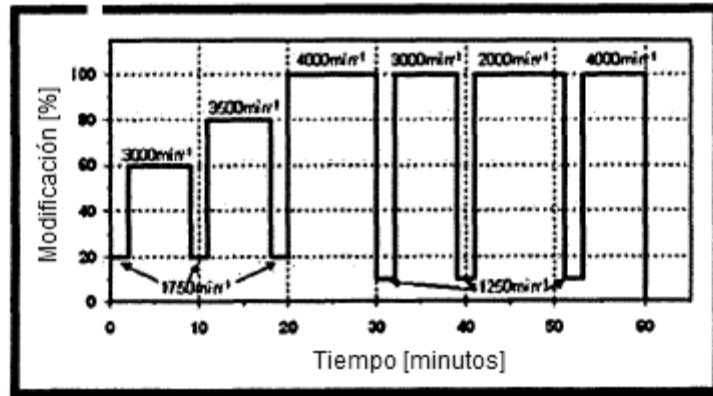


Fig. 2