

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 113**

51 Int. Cl.:

C10M 133/06	(2006.01)	C07C 227/14	(2006.01)
C10M 159/12	(2006.01)	C07C 231/02	(2006.01)
C10L 1/222	(2006.01)	C10L 10/06	(2006.01)
C10L 1/224	(2006.01)	C07C 235/86	(2006.01)
C10L 10/04	(2006.01)	F02M 25/14	(2006.01)
C10L 10/18	(2006.01)		
C10M 133/16	(2006.01)		
C10L 1/22	(2006.01)		
C07C 209/20	(2006.01)		
C07C 211/63	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2014 PCT/EP2014/069967**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15040147**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2014 E 14767022 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 3046999**

54 Título: **Uso de derivados especiales de compuestos cuaternizados de nitrógeno, como aditivos en combustibles**

30 Prioridad:

20.09.2013 EP 13185288
07.04.2014 EP 14163707

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HANSCH, MARKUS;
BÖHNKE, HARALD;
GRABARSE, WOLFGANG;
VÖLKEL, LUDWIG y
PERETOLCHIN, MAXIM

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 728 113 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 derivados especiales de compuestos cuaternizados de nitrógeno, como aditivos en combustibles

La presente invención se refiere al uso de compuestos cuaternizados especiales de nitrógeno, que además fueron sometidos a una transesterificación o amidación adicional, como aditivos para combustibles, como en particular como aditivo detergente; para disminuir o impedir los sedimentos en los sistemas de inyección de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de combustible de conducto común, para la disminución del consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección de combustible de conducto común, y para minimizar la pérdida de potencia (*power loss*) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección de combustible de conducto común; y como aditivo para combustibles, en particular para el funcionamiento de motores DISI.

Estado de la técnica:

En motores diésel de inyección directa, el combustible es inyectado mediante una boquilla de inyección de varias perforaciones que alcanza el motor directamente en la cámara de combustión y es distribuido finamente (nebulizado), en lugar de ser introducido como para el motor diésel clásico (de cámara) en una cámara previa o turbulenta. La ventaja de los motores diésel de inyección directa radica en su elevada potencia para motores diésel y sin embargo un bajo consumo. Además, estos motores alcanzan un muy alto momento de torsión ya a bajo número de revoluciones.

Actualmente se usan esencialmente tres procedimientos, para inyectar el combustible directamente en la cámara de combustión del motor diésel: la bomba de inyección distribuidora convencional, el sistema de boquilla-bomba (sistema de inyector de unidad o sistema de bomba de unidad) y el sistema de conducto común.

En el sistema de conducto común se promueve el combustible diésel de una bomba con presiones de hasta 200 Mpa a una tubería de alta presión, el conducto común. Partiendo del conducto común corren tuberías de derivación hasta los diferentes inyectores, que inyectan el combustible directamente en la cámara de combustión. Al respecto, sobre el conducto común está siempre la totalidad de la presión, lo cual hace posible una inyección múltiple o una forma especial de inyección de combustible.

Por el contrario, en los otros sistemas de inyección es posible sólo una pequeña variación de la inyección de combustible. La inyección de combustible en el conducto común se divide esencialmente en tres grupos: (1.) inyección previa, mediante la cual se alcanza esencialmente una combustión más suave, de modo que se evitan ruidos de combustión dura ("picos") y la marcha del motor parece silenciosa; (2.) inyección principal, que es responsable en particular por un buen curso de momento de giro; y (3.) inyección posterior, que cuida en particular por un bajo valor de NO_x. Por regla general en esta inyección posterior, el combustible no se quema, sino que mediante el calor residual se evapora en el cilindro. La mezcla de gas de escape/combustible formada al respecto es transportada hasta la instalación de gas de escape, donde el combustible, en presencia de catalizadores adecuados, actúa como agente reductor para el óxido de nitrógeno NO_x.

Mediante la inyección de combustible variable, individual de cilindro, en los sistemas de inyección de combustible de conducto común, puede influirse positivamente en la emisión dañina del motor, por ejemplo la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y en particular de partículas (hollín). Esto hace posible por ejemplo, que motores equipados con sistemas de inyección de combustible de conducto común puedan satisfacer teóricamente la norma Euro 4 también sin filtros adicionales de partículas.

En motores diésel modernos de conducto común, bajo determinadas condiciones, por ejemplo para el uso de combustibles que tienen biodiésel o de combustibles con contaminantes metálicos como compuestos de zinc, compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos metálicos, pueden formar sedimentos en las aberturas del inyector, que influyen negativamente en el comportamiento de inyección del combustible y por ello perjudican el desempeño del motor, es decir en particular disminuyen la potencia, pero también empeoran parcialmente la combustión. La formación de sedimentos es reforzada aun mediante modificaciones en la construcción de los inyectores, en particular mediante el cambio de la geometría de las boquillas (aberturas cónicas, estrechas con salida redondeada). Para un modo de funcionamiento óptimo y duradero del motor e inyectores, tienen que impedirse o disminuirse tales sedimentos en las aberturas de la boquilla, mediante aditivos adecuados para combustible.

En los sistemas de inyección de combustible de motores diésel modernos los sedimentos causan problemas significativos de desempeño. Está ampliamente difundido el conocimiento según el cual tales sedimentos en los canales de atomización pueden conducir a una disminución del flujo de combustible y con ello a pérdidas de potencia (*power loss*). Por el contrario, los sedimentos en las puntas del inyector perjudican la formación óptima de la niebla de combustible y causan por ello un deterioro en la combustión y con ello elevadas emisiones asociadas y aumento en el consumo de combustible. En contraste con este fenómeno de sedimentación "exterior" corriente, los sedimentos "internos" (resumidas como sedimentos del inyector diésel (IDID)) en determinadas partes de los inyectores, como en la aguja de la boquilla, en el émbolo distribuidor, en el émbolo de válvula, en el asiento de la válvula, en la unidad de impulso y en las conducciones de estos componentes causan también crecientes problemas de desempeño, los aditivos corrientes muestran un efecto insuficiente contra estas.

5 A partir del documento EP-A-2 033 945 se conocen mejoradores de flujo en frío, que son fabricados mediante cuaternización de monoaminas terciarias especiales, que portan al menos un radical alquilo C_8-C_{40} , con un alquiléster C_1-C_4 de ácidos carboxílicos especiales. Son ejemplos de tales ésteres de ácidos carboxílicos dimetiloxalato, dimetilmaleato, dimetilftalato y dimetilfumarato. En el documento EP-A-2 033 945 no se atienden otras aplicaciones diferentes al mejoramiento del valor CFPP de destilados medios.

En el documento EP-A-1 254 889 se proponen sales de amonio cuaternario de ácidos alpha-hidroxicarboxílicos como detergentes para partes electrónicas.

10 Además, el documento japonés, número de inscripción 61-012197, describe el uso de sales de amonio cuaternario de ácidos carboxílicos orgánicos, como agente con actividad superficial o materia prima para medicamentos o cosméticos.

El documento GB-A-2496514 describe compuestos de amonio sustituidos con alquilo, fabricados mediante cuaternización por medio de diferentes agentes de cuaternización convencionales, como en particular cloruros, nitratos, y acetatos, y su uso como aditivos para combustible. Allí no se divulga el uso de ésteres de polialquilo de ácidos policarboxílicos completamente esterificados.

15 A partir del documento WO2013/087701 se conocen alquilaminas cuaternizadas o composiciones de lubricantes y combustibles que las contienen como aditivos, en las que como agente de cuaternización se proponen por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos. Los compuestos conocidos a partir del estado de la técnica sin embargo exhiben desventajas aún respecto a la manipulación, estabilidad al almacenamiento y compatibilidad con el motor.

20 Por ello, existió el objetivo de preparar aditivos mejorados para combustible, que ya no exhibieran las desventajas descritas anteriormente, aunque además impidieran en el funcionamiento de motores diésel de conducto común de manera más eficaz los sedimentos en motores diésel que tienen inyección directa o indirecta de combustible, como en particular sedimentos en la punta del inyector y sedimentos internos del inyector.

Breve descripción de la invención:

25 Se encontró ahora de manera sorprendente que el objetivo anterior es logrado mediante la preparación de derivados especiales de compuestos de nitrógeno cuaternizados con ésteres de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo alquilaminas, o composiciones combustibles que las contienen como aditivos.

30 De manera sorprendente, los aditivos de acuerdo con la invención, como se ilustran en particular mediante cualquiera de los ejemplos de aplicación, de manera sorprendente pueden ser bien manipulados, poseen de manera sorprendente buena compatibilidad con el aceite del motor, y poseen además sobresaliente eficacia en motores diésel de inyección directa e indirecta de combustible, como en particular como aditivos para disminuir la pérdida de potencia y disminuir los sedimentos internos.

Descripción de las figuras:

La figura 1 muestra el curso de un ciclo de prueba de motor durante una obra de acuerdo con CEC F-098-08.

Descripción detallada de la invención:

35 En las reivindicaciones anexas se define la invención.

A1) Formas especiales de realización

La presente invención se refiere en particular a las siguientes formas especiales de realización:

40 1. Uso de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial de él que contiene un compuesto de nitrógeno cuaternizado, obtenida mediante purificación del producto de reacción, en el que el producto de reacción es obtenible mediante

a) reacción de un compuesto cuaternizable de nitrógeno, como por ejemplo una alquilamina cuaternizable, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario, con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario en un grupo amonio cuaternario,

45 en el que el agente de cuaternización es el éster en particular esterificado varias veces, preferiblemente completamente esterificado, con radical(es) alquilo C_{1-4} de cadena recta o ramificada, y sobre todo radicales metilo o etilo de un ácido policarboxílico, en particular un ácido dicarboxílico alifático, cicloaromático o cicloalifático, en particular alifático, como en particular el metil o etiléster de un ácido dicarboxílico cicloalifático o alifático, en particular alifático; y

50 b) transesterificación o amidación de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a) (denominados aquí también como ésteres cuaternizados de ácidos policarboxílicos; o sales de amonio cuaternizado de un éster de ácido policarboxílico); como aditivo para combustibles en el que en particular la

forma esterificada o amidada (es decir el producto de la etapa b)) del producto de cuaternización (es decir el producto de la etapa a)) posee un carácter más hidrófobo que antes de la transesterificación o antes de la amidación, mediante lo cual se mejora más en particular la solubilidad en aceite del producto así obtenido.

5 Esto puede ser alcanzado por ejemplo usando alcoholes o aminas que poseen un mayor número de átomos de carbono que los radicales éster eliminados mediante la transesterificación o amidación del producto original de cuaternización de la etapa a).

10 Por ejemplo, mediante la transesterificación por medio de un alcohol que porta un radical hidrocarbilo de cadena larga como se definió aquí o mediante amidación con una amina primaria o secundaria, en particular primaria que porta al menos un radical hidrocarbilo de cadena larga como se definió aquí, pueden introducirse radicales adecuados de cadena larga en el producto de cuaternización.

15 En particular en el producto de cuaternización de la etapa a), mediante la transesterificación o amidación de acuerdo con la invención se reemplaza al menos un grupo éster de alquilo pequeño, en particular grupo éster de metilo o etilo, por un grupo éster con radical hidrocarbilo de cadena larga o mediante un grupo amido con al menos un radical hidrocarbilo de cadena larga; como pueden alcanzarse estos en particular mediante transesterificación (con mono- o polioles, polialcoxilatos, polialcoxilatos iniciados con poliol, poliésteres y polialquilenalcoholes, como poliisobutilenolcoholes adecuados), o amidación (mono o poliaminas o polialquilenaminas de cadena larga adecuadas, como por ejemplo poliisobutilenammina (PIBA)), como se aclara en más detalle por ejemplo en la siguiente sección A5).

20 Por ejemplo puede reemplazarse un grupo metilo o etilo de la función éster del producto de cuaternización de la etapa a), por un radical de cadena larga, como por ejemplo un radical hidrocarbilo de cadena larga definido aquí, con 5 a 50 o 8 a 50 átomos de C de un alcohol adecuado, u otro radical de un asociado de reacción (alcohol o amina) con capacidad de transesterificación o amidación, como se describe en más detalle en la siguiente sección A5).

25 Otro criterio adecuado para la elección de un número de grupos que pueden ser introducidos de acuerdo con la invención mediante transesterificación o amidación, en el producto de cuaternización de la etapa a), es el coeficiente de distribución ("logPow; o "logP") de los compuestos preferidos usados para la transesterificación o amidación (alcoholes y aminas; como en particular las clases de compuestos descritas en la sección A5)). Este valor logPow o logP de compuestos adecuados es comúnmente mayor a mayor a 0,7, en particular mayor a 0,8, mayor a 0,9, mayor a 1, o mayor a 1,1, y de acuerdo con lo divulgado básicamente antes, en tanto las propiedades de aditivos no sean influenciadas negativamente por ello y/o se mejore con ello la solubilidad en aceite del aditivo. Por ejemplo, el valor puede estar en un intervalo de 1,2 a 30, 1,3 a 25, 1,3 a 20 o 1,3 a 15 o 1,3 a 13 o 2 a 10 o 2 a 5.

30 2. Uso de acuerdo con la forma 1 de realización como aditivo para disminuir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección de combustible de conducto común, y/o para minimizar la pérdida de potencia (*powerloss*) en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección de combustible de conducto común, como en particular pérdida de potencia por metales, como Zn, Na y /o K y compuestos que contienen estos metales, como sus sales.

35 3. Uso de acuerdo con la forma 1 de realización como aditivo para combustibles para disminuir los sedimentos en el sistema de admisión de un motor Otto, como en particular DISI (ignición con chispa por inyección directa) y motores PFI (inyector de combustible en puerto).

40 4. Uso de acuerdo con la forma 11 de realización como aditivo para combustible diésel para disminuir y/o evitar los sedimentos en los sistemas de inyección de combustible, como en particular los sedimentos en el inyector diésel interno (IDID) y/o la adhesión de válvulas en motores diésel de inyección directa, en particular en sistemas de inyección de combustible de conducto común.

45 5. Uso de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que el compuesto de nitrógeno cuaternizable es elegido de entre:

a) al menos una alquilamina de la siguiente fórmula general 3:



en la que

50 al menos uno de los radicales R_a , R_b y R_c , como por ejemplo 1 o 2 de los radicales, representa un radical hidrocarbilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificado, saturado o insaturado (en particular alquilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificado) y los radicales restantes representan radicales hidrocarbilo C_1 - C_6 iguales o diferentes, de cadena recta o ramificados, saturados o insaturados (en particular alquilo C_1 - C_6 -Alquil); o

en la que todos los radicales R_a , R_b y R_c representan radicales hidrocarbilo C_8 - C_{40} iguales o diferentes, de cadena recta o ramificados, saturados o insaturados, en particular radicales alquilo C_8 - C_{40} de cadena recta o ramificados.

- b) Al menos una amina sustituida con polialqueno, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;
- c) al menos una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario; y
- 5 d) al menos un producto de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto, que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y adicionalmente que contiene al menos un grupo amino cuaternizable; y
- e) mezclas de ellos.
6. Uso de acuerdo con una de las formas 1 a 5 de realización en el que el agente de cuaternización es un compuesto de la fórmula general 2
- 10
- $$R_1OC(O)-A-C(O)OR_{1a}, \quad (2)$$
- en la que
- R_1 y R_{1a} representan independientemente uno de otro un radical alquilo C_{1-4} de cadena recta o ramificado, en particular radical metilo o etilo, y
- 15 A representa un enlace químico (es decir enlace sencillo carbono-carbono) o un hidrocarbilo sustituido dado el caso una o varias veces, como por ejemplo 1, 2, 3 o 4 veces, como en particular alquileo o alqueno sustituido dado el caso una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces, o representa un arileno de un anillo dado el caso sustituido, en particular radical fenileno, o cicloalquileo, en particular ciclopentileno y ciclohexileno. Los sustituyentes de los grupos A son elegidos por ejemplo de entre grupos ceto, alquilo - COOH, alquilo - COO, en particular alquilo pequeño COO, - OH, -SH, -CN, amino, -NO₂, alquilo, en particular alquilo C_1-C_6 , o alqueno, en particular grupos alqueno C_2-C_6 .
- 20
7. Uso de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que según la etapa b), la transesterificación de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a) (es decir los ésteres cuaternizados de ácidos policarboxílicos o la sal cuaternizada de amonio de un éster de ácido policarboxílico) ocurre por reacción con al menos un mono- o poliál saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico alifático, un polialcoxilato, un polialcoxilato iniciado con alcohol o poliéter (en particular terminado con hidroxilo); o en el que
- 25 la amidación de acuerdo con la etapa b) de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a), es decir del éster cuaternizado de ácidos policarboxílicos o de la sal de amonio cuaternizado de un éster de ácido policarboxílico) ocurre por reacción con al menos una mono- o poliamina saturada o insaturada lineal, ramificada o cíclica alifática primaria o secundaria;
- 30 en el que en particular la forma esterificada o amida posee carácter hidrófobo, o una fracción mayor de átomos de carbono.
8. Uso de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que la amina terciaria cuaternizable es un compuesto de la fórmula 3, en la que al menos dos de los radicales R_a , R_b y R_c son iguales o diferentes y representan un radical alquilo $C_{10}-C_{20}$ de cadena recta o ramificada, y el resto de radicales representan alquilo C_1-C_4 .
- 35
9. Uso de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que el agente de cuaternización es elegido de entre dialquil- C_1-C_4 -ftalatos y dialquil- C_1-C_4 , en particular dimetilo o dietil-oxalatos.
- 40
10. Uso de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, en el que el combustible es elegido de entre combustibles diésel, combustibles de biodiésel, gasolinas y combustibles que tienen alcohol.
11. Compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en una de las formas 1 a 10 de realización.
- 45
12. Procedimiento para la preparación de un compuesto cuaternizado de nitrógeno de acuerdo con la forma 11 de realización, que comprende
- a) la reacción de un compuesto cuaternizable de nitrógeno de acuerdo con la definición anterior, como por ejemplo una alquilamina cuaternizable, que contiene al menos un grupo amino terciario cuaternizable, con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario,
- 50 en la que el agente de cuaternización del alquiléster (en particular totalmente esterificado) es un ácido policarboxílico C_1-C_4 alifático, cicloaromático o cicloalifático, en particular un ácido dicarboxílico; y

b) la transesterificación o amidación de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a) (es decir del éster de ácido policarboxílico cuaternizado o de la sal de amonio cuaternizado de un éster de ácido policarboxílico);

5 en los que en particular la forma esterificada o amidada posee carácter más hidrófobo, y exhibe por ejemplo una fracción mayor de átomos de carbono, como se definió anteriormente.

13. Concentrado de aditivo que contiene una combinación con otros aditivos para combustible diésel o gasolina o aditivos para lubricante con al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición en la forma 11 de realización o preparado de acuerdo con la forma 12 de realización.

10 14. Composición combustible que en una cantidad principal de un combustible común, es decir contiene combustible común en el mercado, contiene los dado el caso otros aditivos corrientes, como se describe aquí, pero no un producto de cuaternización de acuerdo con la invención según la definición anterior) en una fracción eficaz (es decir la que causa el efecto de aditivo deseado) (como 10 a 5.000 ppm en peso, preferiblemente en 20 a 1.500 ppm en peso, en particular en 25 a 1.000 ppm en peso, sobre todo en 30 a 750 ppm en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de combustible) de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto cuaternizado de nitrógeno, o uno obtenido mediante purificación del producto de reacción, una fracción parcial de ella que contiene compuesto cuaternizado de nitrógeno, en el que el producto de reacción es obtenible mediante

15 a) la reacción de un compuesto cuaternizable de nitrógeno de acuerdo con la definición anterior, como por ejemplo una alquilamina cuaternizable, que contiene al menos un grupo amino terciario cuaternizable, con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino terciario en un grupo amonio cuaternario,

20 en la que el agente de cuaternización es el alquiléster (en particular totalmente esterificado) de un ácido policarboxílico C₁-C₄ alifático, cicloaromático o cicloalifático, en particular un ácido dicarboxílico; y

25 b) la transesterificación o amidación de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a) (es decir el éster cuaternizado de ácidos policarboxílicos o la sal de amonio cuaternizada de un éster de ácido policarboxílico); en la que en particular la forma esterificada o amidada posee carácter más hidrófobo, y exhibe por ejemplo una mayor fracción de átomos de carbono, como se definió anteriormente.

15. Composición de combustible o lubricante de acuerdo con la forma 14 de realización, en la que el compuesto cuaternizable de nitrógeno es elegido de entre

30 a) al menos una alquilamina de la anterior fórmula general 3

b) al menos una amina sustituida con polialqueno, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;

c) al menos una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario; y

35 d) al menos un producto de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y que adicionalmente contiene al menos un grupo amino cuaternizable; y

e) mezclas de ellos.

40 16. Composición combustible o composición lubricante de acuerdo con una de las formas 14 y 15 de realización, en las que el agente de cuaternización es un compuesto de la anterior fórmula general 2.

17. Composición combustible o composición lubricante de acuerdo con una de las formas 14 a 16 de realización,

45 en las que la transesterificación de acuerdo con la etapa b) de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a), es decir del éster cuaternizado de ácidos policarboxílicos o la sal de amonio cuaternizado de un éster de ácido policarboxílico), ocurre mediante reacción con al menos un mono o poliol saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico;

o en la que

50 la amidación de acuerdo con la etapa b) de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a), es decir del éster cuaternizado de ácidos policarboxílicos o la sal de amonio cuaternizado de un éster de ácido policarboxílico) ocurre mediante reacción con al menos una mono o poliamina saturada o insaturada lineal, ramificada o cíclica alifática primaria o secundaria;

en la que en particular la forma esterificada o amidada posee carácter más hidrófobo, y por ejemplo exhibe una mayor fracción de átomos de carbono, como se definió anteriormente.

5 18. Composición combustible o composición lubricante de acuerdo con una de las formas 14 a 17 de realización, en las que la amina terciaria cuaternizable es un compuesto de la fórmula 3, en la que al menos dos de los radicales R_a , R_b y R_c son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C_{10} - C_{20} de cadena recta o ramificado y el resto de los radicales representan alquilo C_1 - C_4 .

19. Composición combustible o composición lubricante de acuerdo con una de las formas 14 a 18 de realización, en las que el agente de cuaternización es elegido de entre dialquil- C_1 - C_4 -alquifftalatos y dialquil- C_1 - C_4 - en particular dimetilo o dietilo oxalatos.

10 En cada caso los procedimientos adecuados de prueba para la comprobación de las aplicaciones denominadas anteriormente, son conocidos por los expertos, o son descritos en la siguiente parte experimental, sobre la cual se hace aquí expresa referencia.

A2) Definiciones generales

Si no se hacen observaciones contrarias, son válidos los siguientes significados generales:

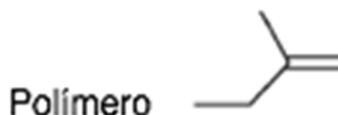
15 Grupos de nitrógeno o grupos amino "cuaternizables" comprenden en particular grupos amino primarios, secundarios y, sobre todo, terciarios.

20 "Hidrocarbilo" es interpretado ampliamente y comprende tanto radicales hidrocarbilo (radicales hidrocarburo) de cadena larga como también de cadena corta, de cadena recta o ramificada con 1 a 50 átomos de carbono, que en su cadena adicionalmente pueden contener dado el caso heteroátomos, como por ejemplo O, N, NH, S. Un grupo especial de los radicales hidrocarbilo comprende tanto radicales alquilo de cadena larga como también de cadena corta, de cadena recta o ramificada con 1 a 50 átomos de carbono.

25 Radicales hidrocarbilo "de cadena larga" o "de alto peso molecular" representan radicales hidrocarburo de cadena recta o ramificada y exhiben 5 a 50 o 6 a 50 o 7 a 50 o 8 a 50 o 8 a 40 o 10 a 20 átomos de carbono, que dado el caso en su cadena pueden contener adicionalmente heteroátomos, como por ejemplo O, N, NH, S. Además, los radicales pueden tener una o varias insaturaciones y exhibir uno o varios, como por ejemplo 1 a 5, como 1, 2 o 3 enlaces dobles C-C o enlaces triples C-C, en particular 1, 2 o 3 enlaces dobles, no acumulados. Pueden ser de origen natural o sintético.

30 También pueden exhibir un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 85 a 20.000, como por ejemplo 113 a 10.000, o 200 a 10.000 o 350 a 5.000, como por ejemplo 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500, o 800 a 1.500. Están constituidos entonces en particular esencialmente en elementos estructurales de monómero C_{2-6} , en particular C_{2-4} , como etileno, propileno, n- o iso-butileno o mezclas de ellos, en los que los diferentes monómeros pueden estar distribuidos de manera aleatoria o estar presentes copolimerizados como bloques. Tales radicales hidrocarbilo de cadena larga son denominados también como radicales polialquileno o radicales poli- C_{2-6} - o poli- C_{2-4} -alquileno. Los radicales hidrocarbilo de cadena larga adecuados y su preparación son descritos por ejemplo también en el documento WO2006/135881 y la literatura allí citada.

35 Son ejemplos de radicales polialquileno particularmente útiles los radicales poliisobutenilo, derivados de los denominados poliisobutenos "altamente reactivos", que se distinguen por un elevado contenido de enlaces dobles dispuestos de modo terminal. Al respecto, los enlaces dobles dispuestos de modo terminal son enlaces dobles alfa-olefínicos del tipo



45 que conjuntamente son denominados también como enlaces dobles de vinilideno. Los poliisobutenos altamente reactivos adecuados son por ejemplo poliisobutenos, que exhiben una fracción de enlaces dobles de vinilideno mayor a 70 % molar, en particular mayor a 80 % molar o mayor a 85 % molar. Se prefieren en particular poliisobutenos, que exhiben estructuras poliméricas uniformes. Las estructuras poliméricas uniformes exhiben en particular tales poliisobutenos, que están constituidas por al menos 85 % en peso, preferiblemente por al menos 90 % en peso y de modo particular preferiblemente por al menos 95 % en peso de unidades de isobuteno. Preferiblemente, tales poliisobutenos altamente reactivos exhiben un promedio aritmético de peso molecular en el intervalo mencionado anteriormente. Además, los poliisobutenos altamente reactivos pueden exhibir una polidispersidad en el intervalo de 1,05 a 7, en particular de aproximadamente 1,1 a 2,5, como por ejemplo de menor a 1,9 o menor a 1,5. Se entiende por polidispersidad el cociente del promedio ponderado de peso molecular M_w dividido por el promedio aritmético de peso molecular M_n .

Los poliisobutenos altamente reactivos particularmente adecuados son por ejemplo la marca Glissopal de la compañía BASF SE, en particular Glissopal 1000 (Mn = 1.000), Glissopal V 33 (Mn = 550) y Glissopal 2300 (Mn = 2.300) y sus mezclas. Pueden ajustarse otros promedios aritméticos de peso molecular de acuerdo con formas conocidas en principio, mediante mezcla de poliisobutenos de diferentes promedios aritméticos de peso molecular o mediante enriquecimiento por extracción de poliisobutenos de determinados intervalos de peso molecular.

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

"Hidrocarbilo de cadena corta" o "hidrocarbilo de bajo peso molecular" representa en particular alquilo o alqueno de cadena recta o ramificada, dado el caso interrumpida por uno o varios, como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomos, como -O- o -NH- o dado el caso sustituida una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces.

"Hidrocarbilenos" representa grupos puente con 1 a 10 átomos de carbono, de cadena recta o con una o varias ramificaciones, dado el caso interrumpidos por uno o varios, como por ejemplo 2, 3 o 4 grupos de heteroátomos, como -O- o -NH- o dado el caso sustituidos una o varias veces, como por ejemplo 2, 3 o 4 veces.

"Alquilo" o "alquilo pequeño" representa en particular radicales hidrocarburo saturados, de cadena recta o ramificada con 1 a 4, 1 a 5, 1 a 6, o 1 a 7, 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 los análisis de ellos ramificados una o varias veces.

"Alquilo de cadena larga" representa en particular radicales hidrocarburo saturados, de cadena recta o ramificada con 8 a 50, como por ejemplo 8 a 40 o 8 a 30 o 10 a 20 átomos de carbono, como octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, escualilo, isómeros de constitución, en particular isómeros con una o varias ramificaciones y homólogos superiores de ellos.

"Hidroalquilo" representa en particular los análogos de los radicales anteriores que tienen uno o varios, en particular un grupo hidroxilo, como por ejemplo análogos que tienen un hidroxilo, de los radicales alquilo anteriores de cadena recta o ramificada, como por ejemplo los grupos hidroalquilo lineales, como por ejemplo aquellos con grupos hidroxilo primarios (terminales), como hidroximetilo, 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo, o aquellos con grupos hidroxilo no terminales, como 1-hidroxi-etilo, 1- o 2-hidroxi-propilo, 1- o 2-hidroxi-butilo o 1-, 2- o 3-hidroxi-butilo.

"Alqueno" representa radicales hidrocarburo de cadena recta o ramificada, con una o varias, en particular una insaturación, con 2 a 4, 2 a 6, o 2 a 7 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, por ejemplo alqueno 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 en particular los análogos hidroalquilados una o varias veces, en particular una vez, de los radicales alqueno anteriores.

"Aminoalquilo" y "aminoalqueno" representan en particular los análogos con uno o varios grupos amina, en particular uno, de los anteriores radicales alquilo o alqueno, o análogos de los anteriores hidroalquilo, en los que los grupos OH son reemplazados por un grupo amina.

"Alquileno" representa grupos puente de hidrocarburo con 1 a 10 átomos de carbono de cadena recta o con una o varias ramificaciones, como por ejemplo grupos alquilenos C₁-C₇ elegidos de entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -(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 alquilenos C₁-C₄ elegidos de entre -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-. o representa C₂-C₆-grupos alquilenos, 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)-, -

$C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_2CH_3)_2-$, $-CH_2-CH(n-propil)-$, $-CH(n-propil)-CH_2-$, $-CH(n-propil)-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(n-butil)-$, $-CH(n-butil)-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH(n-propil)-$, $-CH(CH_2CH_3)-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_2CH_3)-$, o representa grupos alquileo C_2-C_4 , como por ejemplo elegidos de entre $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$.

5 “Radicales oxialquileo” corresponden a la definición de radicales alquileo anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, de cadena recta o con una o varias ramificaciones, en los que la cadena de carbono está interrumpida 1 o varias veces, en particular 1 vez, por un heteroátomo de oxígeno. Como ejemplos no limitantes se mencionan: $-CH_2-O-CH_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$, o $-CH_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$, $-CH_2-O-(CH_2)_3-$.

10 “Aminoalquileo” corresponde a la definición de radicales alquileo anteriores, de cadena recta o con una o varias ramificaciones, con 2 a 10 átomos de carbono, en los que la cadena de carbono está interrumpida 1 o varias veces, en particular 1 vez, por un grupo nitrógeno (en particular grupo -NH). Como ejemplos no limitantes se mencionan: $-CH_2-NH-CH_2-$, $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-$, o $-CH_2-NH-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-$, $-CH_2-NH-(CH_2)_3-$.

15 “Alquenileno” representa los análogos con una o varias insaturaciones, en particular una insaturación, de los grupos alquileo anteriores con 2 a 10 átomos de carbono, en particular representa alquenilenos C_2-C_7 o alquenilenos C_2-C_4 , como $-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-$, $-CH_2-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH=CH-$, $-CH(CH_3)-CH=CH-$, $-CH_2-C(CH_3)=CH-$.

20 “Cicloalquilo” representa radicales carbocíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo cicloalquilo C_3-C_{12} , como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, cicloundecil y dodecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, así como ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclobutil-etilo, ciclopentil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metil o cicloalquilo C_3-C_7 , como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropil-metilo, ciclopropil-etilo, ciclobutil-metilo, ciclopentil-etilo, ciclohexil-metilo, en los que la unión al radical de la molécula puede ocurrir mediante cualquier átomo adecuado de C.

25 “Cicloalquenilo” o cicloalquilo con una o varias insaturaciones representa en particular grupos hidrocarburo monocíclicos, con una o varias insaturaciones con 5 a 8, preferiblemente hasta 6 miembros del anillo de carbono, como por ejemplo el radical con una insaturación ciclopenten-1-ilo, ciclopenten-3-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohexen-3-ilo y ciclohexen-4-ilo;

“Cicloalquileo” representa análogos de los anteriores radicales cicloalquilo carbocíclicos con dos uniones, que tienen 3 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo cicloalquileo C_3-C_{12} , en los que la unión al resto de la molécula puede ocurrir por cualquier átomo adecuado de C.

30 Son ejemplos ciclopropileno, ciclobutileno, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno y ciclooctileno.

“Arilo” representa radicales aromáticos de uno o varios núcleos, preferiblemente uno o dos núcleos, 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 fenatrenilo. Estos radicales arilo pueden portar dado el caso 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes iguales o diferentes.

35 “Alquilarilo” representa los análogos de los radicales arilo anteriores, sustituidos con alquilo en cualquier posición del anillo, una o varias veces, en particular 1 o 2 veces, en los que así mismo arilo tiene los significados indicados anteriormente, como por ejemplo alquil-fenilo C_1-C_4 , en los que los radicales alquilo C_1-C_4 pueden estar en cualquier posición del anillo.

40 Los “sustituyentes” para los radicales indicados aquí son elegidos en particular, cuando no se indique de otro modo, de entre grupos ceto, $-COOH$, alquilo- $COO-$, $-OH$, $-SH$, $-CN$, amino, $-NO_2$, alquilo, en particular alquilo, o alquenilo C_1-C_6 , en particular grupos alquenilo C_2-C_6 .

45 “Mn” representa el promedio aritmético de peso molecular y es determinado de manera corriente; en particular tales datos se refieren a los valores Mn, determinados mediante procedimientos relativos, como la cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y estándares de poliestireno o procedimientos absolutos, como la osmometría en fase de vapor usando tolueno como solvente.

“Mw” representa el promedio ponderado de peso molecular y es determinado de manera corriente; en particular tales datos se refieren a valores Mw determinados mediante procedimientos relativos, como la cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y estándares de poliestireno o procedimientos absolutos, como la dispersión de luz.

50 El “grado de polimerización” se refiere usualmente al promedio aritmético de grado de polimerización (procedimiento de determinación de cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente y estándares de poliestireno; o acoplamiento GC-MS).

El coeficiente de distribución es determinado dependiendo del valor, por medio de diferentes procedimientos. El coeficiente de distribución “logPow” de un compuesto hasta un valor de aproximadamente 6 puede ser determinado de acuerdo con la línea recta OECD 117 a 25 °C en n-octanol/agua; de acuerdo con este procedimiento, n-butanol

tiene un valor de 1, pentanol tiene un valor de 1,3 o 2-etilhexanol tiene un valor de 2,9.

Mayores coeficientes de distribución (es decir valor > 6; denominado aquí "logP") son determinados de acuerdo con el procedimiento ACD/LogP (Perauskas, A.A. et al., Perspectives in Drug Discovery and Design, 19: 99-116 (2000).

A3) Compuestos cuaternizables de nitrógeno

5 Los compuestos cuaternizables de nitrógeno son en particular:

A3.1) aminas terciarias

Las aminas terciarias son en particular compuestos de la anterior fórmula 3 y son compuestos de por sí conocidos, como se describen por ejemplo en el documento EP-A-2 033 945.

10 El reactivo amina terciaria 3 porta preferiblemente un segmento de la fórmula $NR_a R_b$ en la que uno de los radicales exhibe un grupo alquilo con 8 a 40 átomos de carbono y el otro exhibe un grupo alquilo con hasta 40, de modo particular preferiblemente 8 a 40 átomos de carbono. El radical R_c es al respecto en particular un radical alquilo C_1-C_6 de cadena corta, como un grupo metilo, etilo o propilo. R_a y R_b pueden ser de cadena recta o ramificados, y/o pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo R_a y R_b pueden ser un grupo alquilo $C_{12}-C_{24}$ de cadena recta. De modo alternativo, sólo uno de los dos radicales puede ser de cadena larga (por ejemplo con 8 a 40 átomos de carbono) y el otro puede representar grupos metilo, etilo o propilo.

15 De modo conveniente, el segmento $NR_a R_b$ se deriva de una amina secundaria, como dioctadecilamina, diamina de coco, amina de sebo dihidrogenada y metilbehenilamina. Así mismo son adecuadas mezclas de aminas, como son obtenibles a partir de materiales naturales. Por ejemplo se menciona una amina de sebo secundaria hidrogenada, en la que los grupos alquilo se derivan de grasa de sebo hidrogenada, y exhiben aproximadamente 4 % en peso de grupos alquilo C_{14} , 31 % en peso de grupos alquilo C_{16} y 59 % en peso de grupos alquilo C_{18} . Las aminas terciarias correspondientes de la fórmula 3 son distribuidas por ejemplo por la compañía Akzo Nobel bajo las denominaciones Armeen® M2HT o Armeen® M2C.

20 El reactivo amina terciaria 3 puede estar formado también de modo que los radicales R_a , R_b y R_c exhiben radicales alquilo de cadena larga, iguales o diferentes, en particular grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 8 a 40 átomos de carbono.

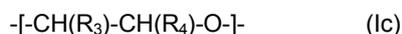
Otros ejemplos no limitantes para aminas adecuadas son:

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

A3.2) Amina cuaternizable, sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable, en particular terciario;

Tales compuestos son descritos por ejemplo en el documento WO2013/064689, sobre el cual se hace aquí expresa referencia.

35 Tales aminas sustituidas poseen en particular al menos uno, en particular un sustituyente poliéter con unidades de monómero de la fórmula general Ic

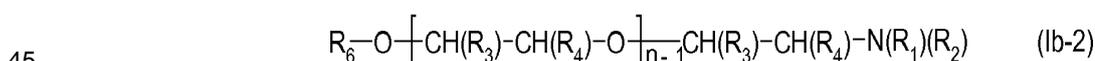
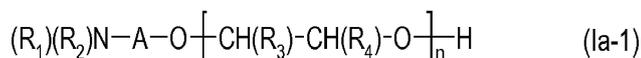


en la que

R_3 y R_4 son iguales o diferentes y representan H, alquilo, alquilarilo o arilo.

40 La amina sustituida con poliéter puede exhibir al respecto un promedio aritmético de peso molecular en el intervalo de 500 a 5.000, en particular 800 a 3.000 o 900 a 1.500.

Las aminas cuaternizables, sustituidas con poliéter son en particular compuestos de nitrógeno de las fórmulas generales Ia-1 o Ib-2



en las que

R₁ y R₂ sean iguales o diferentes y representan alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, aminoalquilo o aminoalquenilo, o R₁ y R₂ representan conjuntamente alquileno, oxialquileno o aminoalquileno;

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

5 R₆ representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo dado el caso insaturado una o varias veces, arilo, de modo opcional sustituido en cada caso, como por ejemplo con al menos un radical hidroxilo o radical alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

A representa un radical alquileno de cadena recta o ramificada, el cual dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, como N, O y S; y

n representa un valor entero de 1 a 50;

10 En particular se mencionan aquellos compuestos de nitrógeno de las fórmulas Ia-1 y Ib-2, en las que

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan alquilo C₁-C₆-Alquilo, hidroxialquilo C₁-C₆-alquilo, hidroxialquenilo C₁-C₆, o aminoalquilo C₁-C₆, o R₁ y R₂ forman juntos un radical alquileno C₂-C₆, oxialquileno C₂-C₆ o aminoalquileno C₂-C₆;

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

15 R₆ representa alquilo C₁-C₂₀, como por ejemplo alquilo C₁₀-C₂₀, C₁₁-C₂₀ o C₁₂-C₂₀ o arilo o alquilarilo, en las que alquilo significa en particular C₁-C₂₀;

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

n representa un valor entero de 1 a 30.

20 Además se mencionan de modo particular productos de reacción de N,N-dimetiletanolamina y óxido de propileno, como se describe en el ejemplo 1 de síntesis del documento WO 2013/064689. Esta reacción puede ser ejecutada también sin catalizador o con una amina (por ejemplo imidazol) como catalizador, como se describe por ejemplo en M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2005, ISBN 978-85957-501-7.

25 Los compuestos de nitrógeno de la fórmula general Ia-1, pueden ser preparados alcoxilando un aminoalcohol de la fórmula general II



en la que

R₁, R₂ y A poseen los significados indicados anteriormente,

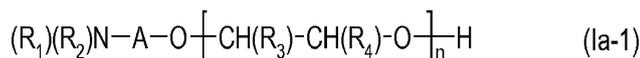
con un epóxido de la fórmula general III



en la que

R₃ y R₄ poseen los significados indicados anteriormente,

en lo cual se obtiene una amina alcoxilada de la fórmula



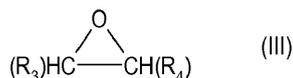
35 en la cual R₁ a R₄, A y n poseen los significados indicados anteriormente.

Los compuestos de nitrógeno de la fórmula general Ia-2, pueden ser preparados en lo cual se alcoxila alcohol de la fórmula general V



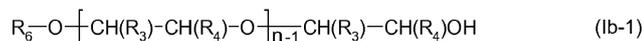
en la que

40 R₆ posee en los significados indicados anteriormente, con un epóxido de la fórmula general III



en la que

R_3 y R_4 poseen los significados indicados anteriormente, en lo cual se obtiene un poliéter de la fórmula Ib-1;



5 en la que R_3 , R_4 y R_6 , A y n poseen los significados indicados anteriormente y

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



en la que R_1 y R_2 poseen los significados indicados anteriormente,

en lo cual se obtiene una amina de la fórmula Ib-2.

10 Con ello, son compuestos de partida para la preparación de compuestos cuaternizables de nitrógeno sustituidos con poliéter:

1) alcoholes

como por ejemplo de la fórmula general V



15 en la que R_6 representa alquilo, alquenilo, cicloalquilo dado el caso con una o varias insaturaciones, arilo, en cada caso eventualmente sustituido, como por ejemplo con al menos un radical hidroxilo o radical alquilo, o interrumpido por al menos un heteroátomo;

y

2) aminoalcoholes

20 como por ejemplo de la fórmula general II



en la que

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 alquilenilo, oxialquilenilo o aminoalquilenilo; o

25 A representa un radical alquilenilo o alquenileno de cadena recta o ramificada, el cual dado el caso está interrumpido por uno o varios heteroátomos, como N, O y S;

como otros grupos adecuados de aminoalcoholes cuaternizables se mencionan compuestos elegidos de entre mono- o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo con al menos un grupo amino cuaternizable primario, secundario o terciario y al menos un grupo hidroxilo, que puede unirse con un radical poliéter.

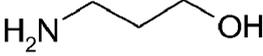
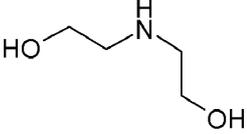
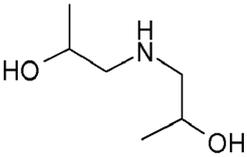
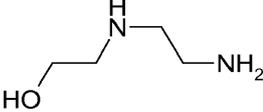
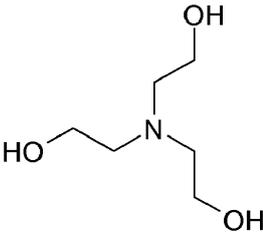
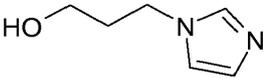
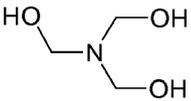
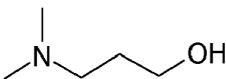
30 En particular los compuestos cuaternizables de nitrógeno son elegidos de entre monoaminas sustituidas con hidroxialquilo primarias, secundarias, y en particular terciarias y diaminas sustituidas con hidroxialquilo primarias, secundarias y en particular terciarias.

Son ejemplos de "mono o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas aquellas que están dotadas con al menos uno, como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes hidroxialquilo.

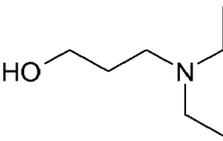
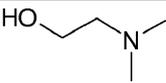
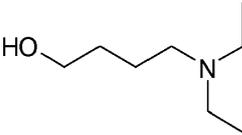
35 Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y son además como se definió anteriormente. Al respecto, hidroxialquilo representa en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.

40 Por ejemplo pueden mencionarse las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y en particular "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y además son como se definió anteriormente. Al respecto, hidroxialquilo representa en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; alquilenilo representa al respecto en particular etileno, propileno o butileno.

En particular se mencionan los siguientes compuestos cuaternizables de nitrógeno:

Nombre	Fórmula
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Etanolamina	
3-hidroxi-1-propilamina	
Dietanolamina	
Alcoholes con amina primaria y secundaria	
Diisopropanolamina	
N-(2-hidroxi-etil)etilendiamina	
Alcoholes con amina terciaria	
Trietanolamina, (2,2',2"-nitrilotrietanol)	
1-(3-hidroxi-propil)imidazol	
Tris(hidroxi-metil)amina	
3-dimetil-amino-1-propanol	

(continuación)

Alcoholes con amina terciaria	
3-dietilamino-1-propanol	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

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

a1) partiendo de aminoalcoholes de la fórmula II:

Los aminoalcoholes de la fórmula general II pueden ser alcoxilados de manera y modo en principio conocidos, en lo cual se obtienen aminas alcoxiladas de la fórmula general Ia-1.

10 La ejecución de alcoxilaciones es en principio conocida por los expertos. Así mismo, el experto sabe que mediante las condiciones de reacción, en particular la elección del catalizador, puede influirse en la distribución de peso molecular de los alcoxilatos.

Para la alcoxilación se usan óxidos de alquileo C_2-C_{16} , por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. En cada caso se prefieren los óxidos de 1,2-alquileo.

15 La alcoxilación puede ser una alcoxilación con catálisis básica. Para ello, a los aminoalcoholes (II) pueden añadirse en un reactor a presión, hidróxidos de metales alcalinos, preferiblemente hidróxido de potasio o alcoholatos alcalinos como por ejemplo metilato de sodio. Mediante presión reducida (por ejemplo < 10 kPa) y/o elevación de la temperatura (30 a 150 °C) puede retirarse el agua aún presente en la mezcla. El alcohol está presente después de ello como el correspondiente alcoholato. A continuación, con gas inerte (por ejemplo nitrógeno) se crean condiciones inertes y se añade(n) en etapas el(los) óxido(s) de alquileo a temperaturas de 60 a 180 °C hasta una presión de max. 1.000 kPa.

20 Al final de la reacción, puede neutralizarse el catalizador mediante adición de ácidos (por ejemplo ácido acético o ácido fosfórico) y puede separarse por filtración según la necesidad.

Sin embargo, el catalizador básico puede ser neutralizado también mediante la adición del silicato de Mg común en el mercado, el cual es a continuación separado por filtración. Opcionalmente, la alcoxilación puede ser ejecutada también en presencia de un solvente. Este puede ser por ejemplo tolueno, xileno, dimetilformamida o etilencarbonato.

25 La alcoxilación de los aminoalcoholes puede ser hecha también por diferentes procedimientos mediante, por ejemplo alcoxilación catalizada con ácido. Además pueden usarse por ejemplo arcillas de hidróxido doble como se describe en DE 43 25 237 A1, o pueden usarse catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC adecuados son divulgados por ejemplo en el documento DE 102 43 361 A1, en particular los párrafos [0029] a [0041] así como en la literatura allí citada. Por ejemplo pueden usarse catalizadores del tipo Zn-Co. Para la ejecución

30 de la reacción puede añadirse el catalizador al aminoalcohol, deshidratar la mezcla como se describió anteriormente y hacerse reaccionar con los óxidos de alquileo, como se describió. Comúnmente no se usa más de 1.000 ppm de catalizador respecto a la mezcla y, debido a estas bajas cantidades, el catalizador puede permanecer en el producto. Por regla general, la cantidad de catalizador puede ser inferior a 1.000 ppm, por ejemplo 250 ppm y menos.

35 De modo alternativo, la alcoxilación puede ser realizada también mediante reacción de los compuestos (IV) y (V) con carbonatos cíclicos, como por ejemplo etilencarbonato.

a2) partiendo de alcanoles de la fórmula V:

Como se describió bajo la sección a1) precedente para aminoalcoholes (II), de manera análoga pueden alcoxilarse

también alcoholes R_6OH de manera en principio conocida, hasta dar poliéteres (Ib-1). Los poliéteres así obtenidos pueden a continuación reaccionar en cantidades corrientes, mediante aminación reductora con amoníaco, aminas primarias o aminas secundarias (VII) de acuerdo con procedimientos corrientes en procedimientos continuos o discontinuos, usando catalizadores de hidrogenación o aminación corrientes para ello, como por ejemplo aquellos 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 entre ellos de estos elementos, hasta dar las correspondientes polieteraminas (Ib-2). La reacción puede ser ejecutada sin solvente o a elevadas viscosidades de poliéter en presencia de un solvente, preferiblemente en presencia de compuestos alifáticos ramificados como por ejemplo isododecano. El componente (VII) de amina es usado al respecto en general en exceso, por ejemplo en exceso de 2 a 100 veces, preferiblemente 10 a 80 veces. La reacción es ejecutada a presiones de 1 a 60 Mpa en un intervalo de tiempo de 10 minutos a 10 horas. Después del enfriamiento, mediante filtración se separa el catalizador, se evapora el exceso de componente (VII) de amina y se separa por destilación el agua de reacción como azeótropo o bajo una ligera corriente de nitrógeno.

Si la polieteramina (Ib-2) resultante debiera exhibir funcionalidades amina primarias o secundarias (R_1 y/o R_2 iguales a H), estas pueden ser transformadas a continuación en una polieteramina con función amina terciaria (R_1 y R_2 diferentes a H). La alquilación puede ocurrir de manera en principio conocida mediante reacción con agentes de alquilación. En principio son adecuados todos los agentes de alquilación como por ejemplo halogenuros de alquilo, halogenuros de alquilarilo, dialquilsulfatos, óxidos de alquileo dado el caso en combinación con ácidos; ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, como en particular dialquilarcoxilatos; alcanosatos; ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos no aromáticos o aromáticos; dialquilarcarbonatos; y mezclas de ellos. Las reacciones hasta las polieteraminas terciarias pueden tener lugar también mediante aminación reductora, mediante reacción con un compuesto de carbonilo como por ejemplo formaldehído en presencia de un agente reductor. Son agentes reductores adecuados ácido fórmico o hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo u homogéneo adecuado. Las reacciones pueden ser ejecutadas sin solvente o en presencia de solvente. Son solventes adecuados por ejemplo H_2O , alcoholes como metanol o etanol, o 2-etilhexanol, solventes aromáticos como tolueno, xileno o mezclas de solventes de la serie Solvesso, o solventes alifáticos, en particular mezclas de solventes alifáticos ramificados. Las reacciones son ejecutadas a temperaturas de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ a presiones de 0,1 a 60 Mpa en un intervalo de tiempo de 10 minutos a 10 h. Al respecto, el agente reductor es usado por lo menos estequiométricamente, preferiblemente en exceso, en particular en exceso de 2 a 10 veces.

El producto de reacción así formado (polieteramina Ib-1 o Ib-2) puede teóricamente ser purificado adicionalmente o puede eliminarse el solvente. Comúnmente esto no es obligatoriamente necesario, de modo que el producto de reacción puede ser transformado sin purificación adicional en la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

A3.3) aminas sustituidas con polialqueno con al menos un grupo nitrógeno terciario, cuaternizable

Además, como compuestos cuaternizables de nitrógeno son adecuadas aminas sustituidas con polialqueno, con al menos un grupo nitrógeno terciario. Este grupo de compuestos es así mismo conocido y es descrito por ejemplo en los documentos WO 2008/060888 o US 2008/0113890 y en el estado de la técnica allí mencionado, al cual se hace referencia aquí de manera expresa.

Tales aminas sustituidas con polialqueno con por lo menos un grupo amino terciario pueden derivarse de un polímero de olefina y una amina como amoníaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de ellos. Pueden ser preparadas mediante una multiplicidad de procedimientos, como por ejemplo los siguientes procedimientos citados a modo de ejemplo:

Un procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno comprende la reacción de un polímero de olefina halogenada con una amina, como se describe en los documentos de EEUU 3.275.554. 3.438.757. 3.454.555. 3.565.804. 3.755.433 y 3.822.289.

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

Otro procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno comprende la transformación de un polialqueno con ayuda de un reactivo corriente de epoxidación con o sin catalizador, en el correspondiente epóxido y la reacción del epóxido hasta la amina sustituida con polialqueno, mediante reacción con amoníaco o una amina bajo las condiciones de la aminación reductora, como se describe en el documento US 5.350.429.

Otro procedimiento para la preparación de amina sustituida con polialqueno comprende la hidrogenación de un β -aminonitrilo, el cual fue preparado mediante reacción de una amina con un nitrilo, como se describe en el documento US 5.492.641.

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

En una forma de realización de la invención, los polialquenos usados para la preparación se derivan de polímeros de

olefina. Los polímeros de olefina pueden comprender homopolímeros y copolímeros de monómeros de olefina que pueden formar polímeros, con 2 a aproximadamente 16 átomos de carbono, 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono o 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

- 5 Los interpolímeros son aquellos en los cuales dos o más monómeros de olefina son interpolimerizados de acuerdo con procedimientos corrientes conocidos, en los que surgen polialquenos con unidades dentro de su estructura, que se derivan de cualquiera de los dos o más monómeros de olefina.

Con ello, los "interpolímeros" comprenden copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros.

Los "polialquenos", de los cuales se derivan las aminas sustituidas con polialqueno, son denominados corrientemente de modo frecuente también como "poliolefinas".

- 10 Los monómeros de olefina, de los cuales se derivan los polímeros de olefina, son monómeros de olefina que pueden formar polímeros, que comprenden uno o varios grupos con insaturación etilénica (es decir $>C=C<$), es decir son monómeros con una insaturación olefínica, como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno (2-metil-1-buteno), 1-octeno o monómeros poliolefinicos (comúnmente monómeros diolefinicos) como 1,3-butadieno e isopreno.

- 15 Los monómeros de olefina son usualmente olefinas terminales que pueden formar polímeros, es decir olefinas que en su estructura exhiben los grupos $>C=CH_2$. Pueden usarse también monómeros de olefina interiores que pueden formar polímeros, que se caracterizan por grupos de la fórmula $>C-C=C-C<$.

- 20 Son ejemplos específicos de monómeros de olefina terminales e interiores, que pueden ser usados para preparar los polialquenos de acuerdo con procedimientos corrientes: etileno, propileno, los butenos (butileno), en particular 1-buteno, 2-buteno e isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-penteno, tetrámeros de propileno, diisobutileno, trímeros de isobutilen, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 2-metil-5-propil-1-hexeno, 3-penteno, 4-octeno y 3, 3-dimetil-1-penteno.

- 25 En otra forma de realización, el polímero de olefina puede ser producido mediante polimerización de una corriente C_4 de refinería con un contenido de buteno de aproximadamente 35 a aproximadamente 75 por ciento en peso y un contenido de isobuteno de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 por ciento en peso, en presencia de un catalizador de ácido Lewis, como tricloruro de aluminio o fluoruro de boro. Estos polibutenos contienen usualmente de modo predominante (más de aproximadamente 80 % de la totalidad de las unidades de repetición) unidades de repetición de isobuteno del tipo $(-CH_2-C(CH_3)_2-)$.

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

- 30 En otra forma de realización, las aminas que pueden ser usadas para formar la amina sustituida con polialqueno, comprenden amoniaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de ellas, incluyendo mezclas de diferentes monoaminas, mezclas de diferentes poliaminas y mezclas de monomaminas y poliaminas (las diaminas). Las aminas comprenden aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas. Las monoaminas y poliaminas se caracterizan por la presencia en su estructura de por lo menos un grupo $HN<$. Las aminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas.
- 35

Las monoaminas están sustituidas en general por un grupo hidrocarburo con 1 a 50 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarburo pueden ser en particular grupos alifáticos y libres de grupos insaturados acetilénicos y exhibir 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En particular son de mencionar radicales hidrocarburo saturados alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono.

- 40 En otra forma de realización, las monoaminas pueden exhibir la fórmula HNR_1R_2 , en la que R_1 es un grupo hidrocarburo con hasta 30 átomos de carbono y R_2 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Son ejemplos de monoaminas adecuadas metilamina, etilamina, dietilamina, 2-etilhexilamina, di(2-etilhexil)-amina, n-butilamina, din-butilamina, alilamina, isobutilamina, amina de coco, estearilamina, laurilamina, metillaurilaminas y oleilamina.

- 45 Las monoaminas aromáticas son todas las monoaminas, en las cuales un átomo de carbono de la estructura de anillo aromático está unido directamente al átomo de nitrógeno de la amina. Usualmente el anillo aromático es un anillo aromático mononuclear (es decir derivado de benceno), pero puede exhibir anillos aromáticos condensados, y en particular derivarse de aquellos de naftaleno. Son ejemplos de monoaminas aromáticas anilina, di (para-metilfenil) amina, naftilamina, N-(n-butil) anilina. Son ejemplos de monoaminas aromáticas sustituidas con alifáticos, sustituidas con cicloalifáticos y sustituidas con heterocíclicos: para-dodecilanilina, naftilamina sustituida con ciclohexilo y anilina sustituida con tienilo.
- 50

Las hidroxiaminas son monoaminas así mismo adecuadas. Tales compuestos son los análogos sustituidos con hidroxihidrocarbilo de las monoaminas mencionadas previamente.

En una forma de realización, pueden ser las hidroximonoaminas de la fórmula HNR_3R_4 , en la que R_3 representa un

grupo alquilo sustituido con hidroxilo con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y en una forma de realización exhibe hasta aproximadamente 10 átomos de carbono; y R₄ representa un grupo alquilo sustituido con hidroxilo con hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo con hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos de monoaminas sustituidas con hidroxilo comprenden: etanolamina, di-
5 propanolamina, 4-hidroxibutilamina, dietanolamin y N-metil-2-hidroxiopropilamina.

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

Las alquilenpoliaminas comprenden aquellas de la siguiente fórmula



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

15 Los radicales R⁵ representan independientemente uno de otro hidrógeno, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido con hidroxilo o amina de en cada caso hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Normalmente, R⁵ significa H o alquilo pequeño (un grupo alquilo con 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono), en particular H. Tales alquilenpoliaminas comprenden: metilpoliaminas, etilpoliaminas, butilpoliaminas, propilpoliaminas, pentilpoliaminas, hexilpoliaminas y heptilpoliaminas. Así mismo, se incluyen los homólogos superiores de tales aminas y piperazinas sustituidas con aminoalquilo emparentadas.

20 Las alquilenpoliaminas específicas para la preparación de las aminas sustituidas con polialqueno son las siguientes: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, propilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, trimetilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di (heptametileno) triamina, tripropilentetraamina, pentaetilenhexaamina, di (trimetilen-triamin), N-(2-aminoetil) piperazina y 1,4-bis-(2-aminoetil) piperazina.

25 Las etilpoliaminas, como las mencionadas previamente, son adecuadas de modo particular por razones de costes y efectividad. Tales poliaminas son descritas en detalle en el capítulo "Diamine und höhere Amine" en Encyclopedía of Chemical Technology, segunda edición, Kirk - Othmer, volumen 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, división de John Wiley & Sons, 1965. Tales compuestos son preparados de la manera más conveniente mediante la reacción de un cloruro de alquilen con amoniaco o mediante reacción de una etilenimina con un reactivo que abre los anillos, como amoniaco. Estas reacciones conducen a la preparación de mezclas complejas de alquilenpoliaminas, incluyendo
30 productos cíclicos de condensación como piperazinas.

Otros tipos adecuados de mezclas de poliamina son los formados como residuo mediante arrastre de la mezcla previamente descrita de poliamina y productos denominados frecuentemente como "fondo de poliamina". En general son productos de fondo de alquilenpoliamina aquellos que contienen menos de dos, usualmente menos de 1 % en peso de material que entra en ebullición por debajo de aproximadamente 200 °C. Un ejemplo típico de tales fondos de etilpoliamina son los productos denominados con "E-100" de Dow Chemical Company en Freeport, Texas. Estos fondos de alquilenpoliamina comprenden productos cíclicos de condensación como piperazina y análogos superiores de dietilentriamina, trietilentetraminas y similares.

40 Las poliaminas que contienen grupos hidroxilo comprenden: hidroxialquilalquilenpoliaminas con uno o varios sustituyentes hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno. Tales poliaminas pueden ser preparadas mediante reacción de las alquilenpoliaminas descritas anteriormente con uno o varios óxidos de alquilen (por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno). Productos de reacción similares de óxido de alquilen-alcanolamina pueden ser también por ejemplo los productos de la reacción de alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias con etileno, propileno o epóxidos superiores en una relación molar de 1:1 a 1:2. Las relaciones de reactivos y temperaturas para la ejecución de tales reacciones son conocidas por los expertos.

45 En otra forma de realización, la alquilenpoliamina sustituida con hidroxialquilo puede ser un compuesto en el cual el grupo hidroxialquilo es un grupo hidroxilo pequeño, es decir exhibe menos de ocho átomos de carbono. Los ejemplos de tales poliaminas sustituidas con hidroxialquilo comprenden N-(2-hidroxi)etil etilendiamina (también conocida como 2 - (2-aminoetilamino) etanol), N, N-bis (2-hidroxi)etil etilendiamina, 1 - (2 - hidroxi)etil piperazina, dietilentriamina sustituida con monohidroxi)propilo, tetraetilenpentaamina sustituida con dihidroxipropilo y N-(3-hidroxi)butil tetrametilendiamina.

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

55 Las mono y poliaminas heterocíclicas pueden comprender: aziridinas, azetidinas, azolidinas, piridinas, pirroles, indoles, piperidinas, imidazoles, piperazinas, isoindoles, purinas, morfollinas, tiomorfollinas, N-aminoalquil)morfolinas, N-aminoalquiltiomorfollinas, N-aminoalquiltiomorfollinas, N, N'-diamino-alquiltiomorfollinas, azepinas, azocinas, azoninas,

azecinas y tetra-, di y perhidroderivados de cada uno de los compuestos anteriores y mezclas de dos o más de estas aminas heterocíclicas. Las aminas heterocíclicas típicas son aminas heterocíclicas saturadas con 5 y 6 miembros, que en el heterociclo sólo exhiben nitrógeno, oxígeno y/o azufre, en particular piperidinas, piperazinas, tiomorfolinas, morfolinas, pirrolidinas y similares. Se prefieren de modo particular piperidina, piperidinas sustituidas con aminoalquilo, piperazina, piperazinas sustituidas con aminoalquil, morfolina, morfolinas sustituidas con aminoalquilo, pirrolidina y pirrolidinas sustituidas con aminoalquilo. Usualmente los sustituyentes aminoalquilo están unidos a un átomo de nitrógeno, que es parte del heterociclo.

Los ejemplos especiales de tales aminas heterocíclicas comprenden N-aminopropilmorfolina, N-aminoetilpiperazina y N, N'-diaminoetilpiperazina. Las poliaminas hidroxiheterocíclicas son adecuadas también, los ejemplos comprenden: N-(2-hidroxietil) ciclohexilamina, 3-hidroxiciclohexilamina, parahidroxianilina y N-hidroxietilpiperazina.

Son ejemplos de aminas sustituidas con polialqueno las siguientes: poli (propilen) amina, poli (buten)-amina, N, N-dimetilpoliisobutilenaminas; polibutenomorfolina N-, N-poli (buten)-etilendiamina, N-poli (propilen) trimetilendiamina, N-poli (buten), dietilentriamina, N', N'-poli (buten) tetraetilenpentaamina y N, N-dimetil-N'poli (propilen) -1,3-propilendiamina.

El promedio aritmético de peso molecular de tales aminas sustituidas con polialqueno es de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000, como por ejemplo 1.000 a aproximadamente 1.500 o aproximadamente 500 a aproximadamente 3.000.

Cada una de las aminas sustituidas con polialqueno mencionadas anteriormente, que son aminas secundarias o primarias, pueden ser alquiladas hasta aminas terciarias con agentes de alquilación, que son conocidos también como agentes de cuaternización, como dialquilsulfatos, halogenuros de alquilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido y mezclas de ellos. Cuando se usan determinados agentes de cuaternización, como halogenuros de alquilo o dialquilsulfatos, entonces puede ser necesario suministrar una base o agente básico, como carbonato de sodio o hidróxido de sodio, para dar como resultado la forma de amina libre terciaria. Las aminas primarias requieren dos equivalentes de agente de alquilación y dos equivalentes de base, para obtener una amina terciaria. En otra forma de realización la alquilación de aminas primarias puede ser ejecutada frecuentemente en cuatro etapas sucesivas, primero un tratamiento con el agente de alquilación y segundo tratamiento con una base y entonces repetición de las dos etapas. En otra forma de realización, la alquilación de una amina primaria ocurre en una etapa, por ejemplo usando dos mol de halogenuro de alquilo en presencia de un exceso de base heterogénea, como carbonato de sodio. De manera de por sí conocida, la poliamina puede estar exhaustiva o parcialmente alquilada.

En otra forma de realización, la alquilación de aminas primarias y aminas secundarias hasta aminas terciarias puede ocurrir con epóxidos. De modo diferente a los halogenuros de alquilo, por uso de un epóxido no es necesario un tratamiento con base, para obtener la amina libre. Normalmente en la alquilación de aminas con epóxidos, se usa por lo menos un mol de epóxido por cada átomo de hidrógeno en la amina. Para la alquilación hasta las aminas terciarias con un epóxido, no son necesarios ni ácido ni base adicionales.

Además, de modo particular preferiblemente la poliisobutendimetilamina es obtenible mediante hidroformilación de poliisobuteno (Mn 1000) y subsiguiente aminación reductora con dimetilamina, véase el ejemplo B del documento WO 2008/060888.

A3.4) Productos de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno u oxígeno y que adicionalmente contiene al menos un grupo amino cuaternizable

Tales compuestos son descritos por ejemplo en el documento WO2013/000997, al cual se hace aquí expresa referencia.

Como compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo adecuados, o agentes de acilación sustituidos con hidrocarbilo se mencionan:

Los compuestos de ácido policarboxílico usados son alifáticos di o polivalentes (como por ejemplo tri o tetravalentes), en particular de ácidos di, tri o tetracarboxílicos, así como análogos de ellos, como anhídridos o ésteres de alquilo pequeño (esterificados parcial o totalmente), y dado el caso sustituidos por uno o varios (como por ejemplo 2 o 3), en particular un radical alquilo de cadena larga y/o un radical hidrocarbilo de alto peso molecular, en particular un radical polialquileno. Son ejemplos los ácidos policarboxílicos C₃ - C₁₀, como los ácidos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico, y sus análogos ramificados; así como el ácido tricarboxílico ácido cítrico; así como anhídridos o ésteres de alquilo pequeño de ellos. Los compuestos de ácidos policarboxílicos pueden ser generados también a partir de los correspondientes ácidos insaturados simples y adición de al menos un radical alquilo de cadena larga y/o radicales hidrocarbilo de alto peso molecular. Son ejemplos de ácidos insaturados simples adecuados ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico.

El radical hidrocarbilo hidrófobo "de cadena larga" o "de alto peso molecular", que en el combustible cuida por la

- 5 suficiente solubilidad del producto cuaternizado, tiene un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 85 a 20.000, como por ejemplo 113 a 10.000, o 200 a 10.000 o 350 a 5.000, como por ejemplo 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500, o 800 a 1.500. Como radicales hidrocarbilo hidrófobos típicos se mencionan radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, por ejemplo con un promedio aritmético de peso molecular M_n de 3.500 a 5.000, 350 a 3.000, 500 a 2.500, 700 a 2.500 y 800 a 1.500.
- Los compuestos sustituidos con hidrocarbilo adecuados son descritos por ejemplo en los documentos DE 43 19 672 y WO2008/138836.
- 10 Los compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo adecuados comprenden también polímeros, en particular formas diméricas de tales compuestos de ácido policarboxílico sustituidos con hidrocarbilo. Las formas diméricas contienen por ejemplo dos grupos anhídrido de ácido que pueden reaccionar independientemente uno de otro en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, con el compuesto de nitrógeno cuaternizable.
- Los compuestos de nitrógeno cuaternizables reactivos con el compuesto anterior de ácido policarboxílico son elegidos de entre
- 15 a. mono o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo, con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado (por ejemplo colina) o cuaternizable,
- b. poliaminas de cadena recta o ramificada, cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o no aromáticas con al menos un grupo amino (reactivo con los anhídridos) primario o secundario y con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario cuaternizado o cuaternizable;
- c. piperazinas.
- 20 En particular los compuestos de nitrógeno cuaternizables son elegidos de entre
- d. monoaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo y diaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias sustituidas con hidroxialquilo.
- 25 e. Diaminas alifáticas de cadena recta o ramificada con dos grupos amino primarios; di o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno secundario; di o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario; di o poliaminas con al menos un grupo amino primario y al menos uno cuaternario; diaminas aromáticas carbocíclicas con dos grupos amino primarios; poliaminas aromáticas heterocíclicas con dos grupos amino primarios; heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario;
- 30 Son ejemplos de "mono o poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" adecuadas aquellas que están dotadas con al menos uno, como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o 6, sustituyentes hidroxialquilo.
- Como ejemplos de "monoaminas sustituidas con hidroxialquilo" pueden mencionarse: N-hidroxialquil-monoaminas, N,N-dihidroxialquil-monoaminas y N,N,N-trihidroxialquil-monoaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y además son como se definió anteriormente. Hidroxialquilo representa al respecto en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.
- 35 Por ejemplo pueden mencionarse las siguientes "poliaminas sustituidas con hidroxialquilo" y en particular "diaminas sustituidas con hidroxialquilo": (N-hidroxialquil)-alquilendiaminas, N,N-dihidroxialquil-alquilendiaminas, en las que los grupos hidroxialquilo son iguales o diferentes y además son como se definió anteriormente. Al respecto, hidroxialquilo representa en particular 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo; alquilenos representan al respecto en particular etileno, propileno o butileno.
- 40 Las "diaminas" adecuadas son alquilendiaminas, así como los análogos de ellas N-alquil sustituidos, como alquilendiaminas N-monoalquiladas y las alquilendiaminas N,N- o N, N' -dialquiladas. Alquilenos representan en particular alquilenos C_{1-7} o C_{1-4} de cadena recta o ramificada, como se definió anteriormente. Alquilo representa en particular alquilo C_{1-4} de acuerdo con la definición anterior. Son ejemplos en particular etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina e isómeros de ella, pentanodiamina e isómeros de ella,
- 45 hexanodiamina e isómeros de ella, heptanodiamina e isómeros de ella, así como derivados alquilados C_1-C_4 una o varias veces, como por ejemplo una o dos veces, como por ejemplo metilados, de los compuestos de diamina mencionados anteriormente, como 3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA), N,N-dietilaminopropilamina, y N,N-dimetilaminoetilamina.
- Las "poliaminas" de cadena recta adecuadas son por ejemplo dialquilentriamina, trialquilentetraamina, tetraalquilenpentaamina, pentaalquilenhexaamina, así como los análogos de ellas N-alquilsustituidos, como alquilenpoliaminas N-monoalquiladas y las N,N- o N, N' -dialquiladas. Alquilenos representan en particular alquilenos C_{1-7} o C_{1-4} de cadena recta o ramificada, como se definió anteriormente. Alquilo representa en particular alquilo C_{1-4} de acuerdo con la definición anterior.

5 Son ejemplos en particular dietilentriammina, trietilentetraammina, tetraetilenpentaammina, pentaetilenhexaammina, dipropilentriammina, tripropilentetraammina, tetrapropilenpentaammina, pentapropilenhexaammina, dibutilentriammina, tributilentetraammina, tetrabutilenpentaammina, pentabutilenhexaammina; así como los derivados N,N-dialquilo de ellas, en particular los derivados de N,N-di alquilo-C₁₋₄ de ellas. Como ejemplos pueden mencionarse: N,N-dimetildimetilentriammina, N,N-dietildimetilentriammina, N,N-dipropildimetilentriammina, N,N-dimetildietilen-1,2-triamina, N,N-dietildietilen-1,2-triamina, N,N-dipropildietilen-1,2-triamina, N,N-dimetildipropilen-1,3-triamin (es decir DMAPAPA), N,N-dietildipropilen-1,3-triamina, N,N-dipropildipropilen-1,3-triamina, N,N-dimetildibutilen-1,4-triamina, N,N-dietildibutilen-1,4-triamina, N,N-dipropildibutilen-1,4-triamina, N,N-dimetildipentilen-1,5-triamina, N,N-dietildipentilen-1,5-triamina, N,N-dipropildipentilen-1,5-triamina, N,N-dimetildihexilen-1,6-triamina, N,N-dietildihexilen-1,6-triamina y N,N-dipropildihexilen-1,6-triamina,

10 Las “diaminas aromáticas carbocíclicas” con dos grupos amino primarios son los derivados diaminosustituídos de benceno, bifenilo, naftaleno, tetrahidronaftaleno, fluoreno, indeno y fenantreno.

Las “poliaminas heterocíclicas aromáticas o no aromáticas” con dos grupos amino primarios son los derivados sustituidos con dos grupos amino de los siguientes heterociclos:

15 - heterociclos de 5 o 6 miembros, saturados o con una insaturación, que contienen de uno a dos átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre como miembros del anillo, por ejemplo tetrahidrofurano, pirrolidina, isoxazolidina, isotiazolidina, pirazolidina, oxazolidina, tiazolidina, imidazolidina, pirrolina, piperidina, piperidinilo, 1,3- dioxano, tetrahidropirano, hexahidropiridazina, hexahidropirimidina, piperazina;

20 - heterociclos aromáticos de 5 miembros que contienen, aparte de átomos de carbono, uno, dos o tres átomos de nitrógeno o uno o dos átomos de nitrógeno y un átomo de azufre o de oxígeno como miembros del anillo, por ejemplo furano, tiano, pirrol, pirazol, oxazol, tiazol, imidazol y 1,3,4-triazol; isoxazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol

- heterociclos de 6 miembros que contienen, aparte de átomos de carbono, uno o dos o uno, dos o tres átomos de nitrógeno, miembros del anillo, por ejemplo piridinilo, piridazina, pirimidina, pirazinilo, 1,2,4-triazina, 1,3,5-triazin-2-ilo;

25 Los “heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino primario y uno terciario” son por ejemplo los N-heterociclos mencionados anteriormente, que están alquilados en al menos un átomo de N del anillo, y en particular portan un grupo aminoalquilo-C₁₋₄.

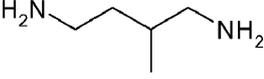
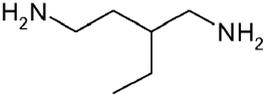
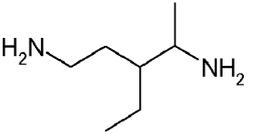
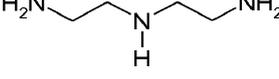
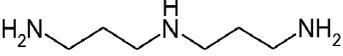
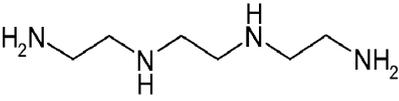
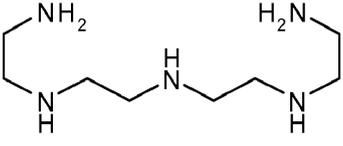
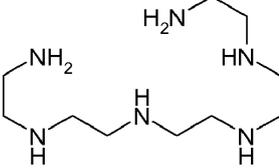
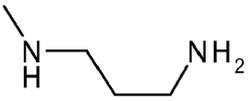
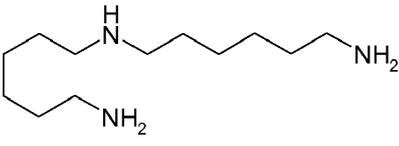
Los “heterociclos aromáticos o no aromáticos con un grupo amino terciario y un grupo hidroxialquilo” son por ejemplo los N-heterociclos mencionados anteriormente, que están hidroxialquilados en al menos un átomo de N del anillo, y en particular portan un grupo hidroxil alquilo-C₁₋₄.

30 En particular se mencionan los siguientes grupos de clases individuales de compuestos, de compuestos cuaternizables de nitrógeno:

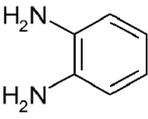
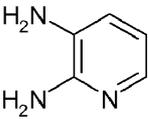
Grupo 1:

Nombre	Fórmula
Diaminas con segundo átomo de N primario	
Etilendiamina	
1,2-propilendiamina	
1,3-propilendiamina	
Isómeros de butilendiaminas, como por ejemplo	
1,5-pentilendiamina	

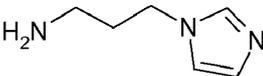
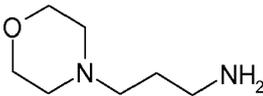
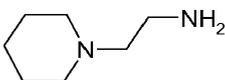
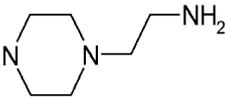
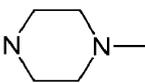
(continuación)

Nombre	Fórmula
Diaminas con segundo átomo de N primario	
Isómeros de pentanodiaminas, como por ejemplo	
Isómeros de hexanodiaminas, como por ejemplo	
Isómeros de heptanodiaminas, como por ejemplo	
Di y poliaminas con segundo átomo de N secundario	
Dietilentriamina (DETA)	
Dipropiltriamina (DPTA), 3,3'-Iminobis(N,N-dimetilpropilamina)	
Trietilentetraamina (TETA)	
Tetraetilenpentaamina (TEPA)	
Pentaetilenhexaamina	
N-Metil-3-amino-1-propilamina	
Bishexametiltriamina	

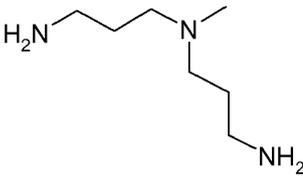
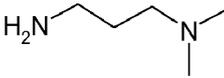
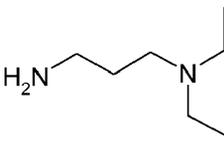
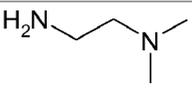
(continuación)

Nombre	Fórmula
Compuestos aromáticos	
Diaminobenceno, como por ejemplo	
Diaminopiridinas, como por ejemplo	

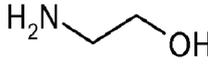
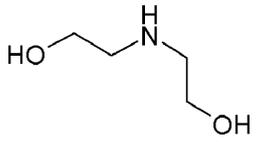
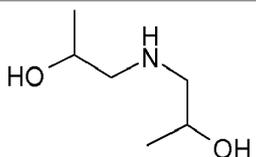
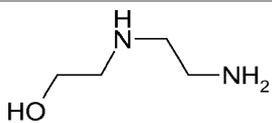
Grupo 2:

Nombre	Fórmula
Heterociclos	
1-(3-aminopropil)imidazol	
4-(3-aminopropil)-morfolina	
1-(2-aminoetil)piperidina	
2-(1-Piperazinil)etilamina (AEP)	
N-Metilpiperazina	

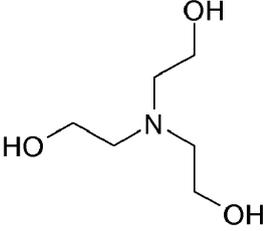
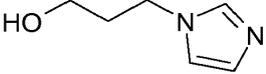
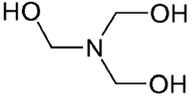
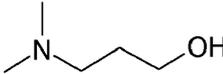
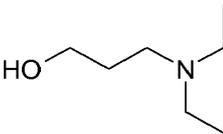
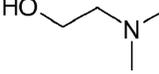
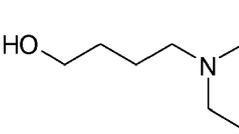
(continuación)

Nombre	Fórmula
Aminas con segundo átomo de N terciario	
3,3-diamino-N-metildipropilamina	
3-dimetilamino-1-propilamina (DMAPA)	
N,N-dietilaminopropilamina	
N,N-dimetilaminoetilamina	

Grupo 3:

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

(continuación)

Nombre	Fórmula
Alcoholes con amina terciaria	
Trietanolamina, (2,2',2"-nitrilotrietanol)	
1-(3-hidroxipropil)imidazol	
Tris(hidroximetil)amina	
3-dimetilamino-1-propanol	
3-dietilamino-1-propanol	
2-dimetilamino-1-etanol	
4-dietilamino-1-butanol	

5 La reacción del compuesto de ácido policarboxílico sustituido con hidrocarbilo con el compuesto cuaternizable de nitrógeno puede ocurrir bajo condiciones térmicas controladas, de modo que esencialmente no ocurre ninguna reacción de condensación. En particular no se observa ninguna formación de agua de reacción. En particular una reacción así ocurre a una temperatura en el intervalo de 10 a 80, en particular 20 a 60 o 30 a 50 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10,1 a 202,7 kPa de presión, pero en particular aproximadamente a presión normal. Por ejemplo es conveniente una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno.

10 En particular la reacción puede ocurrir también bajo temperaturas elevadas que favorecen una condensación, por ejemplo en el intervalo de 90 a 100 °C o 100 a 170 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10,1 a 202,7 kPa de presión, pero en particular aproximadamente a presión normal.

15 Los reactivos son colocados previamente en particular en cantidades aproximadamente equimolares, dado el caso es deseable un exceso molar menor, por ejemplo 0,05 a 0,5 veces, como por ejemplo 0,1 a 0,3 veces, del compuesto de ácido policarboxílico. En caso de ser necesario, pueden colocarse previamente los reactivos en un solvente alifático o

aromático orgánico inerte adecuado o en una mezcla de ellos. Son ejemplos típicos por ejemplo solventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno. El solvente puede servir también por ejemplo para eliminar de la mezcla de reacción, en forma de azeótropo el agua de condensación. En particular, sin embargo las reacciones son ejecutadas sin solvente.

5 Teóricamente el producto de reacción así formado puede ser purificado adicionalmente o el solvente puede ser eliminado. Sin embargo, usualmente esto no es necesariamente obligatorio, de modo que el producto de reacción puede ser transferido sin otra purificación a la siguiente etapa de síntesis, la cuaternización.

De modo particular se menciona el producto de condensación de anhídrido de ácido poliisobutilen succínico (Glissopal® SA de la compañía BASF preparado a partir de poliisobuteno (Mn 1.000) y anhídrido maleico, de manera conocida) y N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (CAS 109-55-7), véase ejemplo 1 de preparación del documento WO 10 2013/000997.

A4) Agente de cuaternización:

15 Como agentes de cuaternización entran en consideración en principio todos los ésteres de ácido policarboxílico C₁-C₄ adecuados como tales (parcial o en particular totalmente esterificados). En particular se mencionan ésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos parcial o en particular totalmente esterificados, como en particular dialquilcarboxilatos; los ésteres de ácidos policarboxílicos cíclicos no aromáticos o aromáticos y en particular los ésteres de alquilo pequeño de ellos, es decir sobre todo los alquilésteres C₁₋₄ o C₁₋₃.

Son ejemplos en particular compuestos de la anterior fórmula general 2



en la que R₁, R_{1a} y A son como se definió anteriormente.

20 Son adecuados por ejemplo alquilésteres derivados de ácidos carboxílicos de la anterior fórmula 2, cuyo valor pKs es inferior a 3,5.

25 son ejemplos además en particular compuestos de la anterior fórmula 2, y concretamente alquilésteres completamente esterificados, en particular los ésteres de alquilo C₁₋₄ o C₁₋₃, en particular metilo o etilo, derivados de ácidos dicarboxílicos saturados no sustituidos, como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico y ácido subérico;

30 los ácidos dicarboxílicos saturados sustituidos, como ácido alquilo o alqueniilsuccínico, ácido 2-metilbutanodioico, ácido 2-etilpentanodioico, ácido 2-n-dodecilbutanodioico, ácido 2-n-dodecenilbutanodioico, ácido 2-fenilbutanodioico y ácido 2-(p-metilfenil)butanodioico; ácidos alquildicarboxílicos polisustituidos, como ácido 2,2-dimetilbutanodioico; ácido 2,3-dimetilbutanodioico; ácido 2,3,4-trimetilpentanodioico; ácido 2,2,3-trimetilpentanodioico y ácido 2-etil-3-metilbutanodioico; ungesättigten ácidos dicarboxílicos insaturados, como ácido maleico, ácido fumárico, ácido pent-2-enodioico, ácido hex-2-enodioico, ácido hex-3-enodioico, ácido 5-metilhex-2-enodioico, ácido 2,3-dimetilpent-2-enodioico, ácido 2-metilbut-2-enodioico, ácido 2-dodecilbut-2-enodioico y ácido 2-poliisobutilbut-2-enodioico;

35 ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos ftálicos sustituidos o ácido 3-metilbenceno-1,2-dicarboxílico; ácido 4-fenilbenceno-1,3-dicarboxílico; ácido 2-(1-propenil)benceno-1,4-dicarboxílico y ácido 3,4-dimetilbenceno-1,2-dicarboxílico;

ácidos policarboxílicos aromáticos o no aromáticos, como ácido cítrico, 1,2,4-benzenotricarboxilato, 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato.

En particular se mencionan los ésteres de alquilo pequeño totalmente esterificados, es decir sobre todo los de alquilo C₁₋₄ o C₁₋₃, en particular ésteres de metilo o etilo, de los ácidos oxálico, ftálico, maleico, malónico y cítrico.

40 En una forma de realización particular, la cuaternización del por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternizable terciario ocurre sin embargo con por lo menos un agente de cuaternización elegido de entre compuestos de la fórmula general 2



en la que

45 R₁ y R_{1a} representan independientemente uno de otro un radical alquilo pequeño, sobre todo representan alquilo C₁₋₄ o C₁₋₃, en particular metilo o etilo, y

50 A representa un enlace químico o dado el caso representa hidrocarbilos sustituidos una o varias veces (como en particular un alquieno C₁-C₇ o alqueniilo C₂-C₇ dado el caso sustituido una o varias veces); en los que los sustituyentes adecuados son elegidos por ejemplo entre OH, NH₂, NO₂, o C(O)OR₃, en particular OH y C(O)OR₃, en los que R₃ representa H o en particular alquilo pequeño.

Los ésteres mencionados anteriormente son usados normalmente en presencia de ácidos, en particular en presencia de ácidos protónicos libres, como sobre todo con ácidos monocarboxílicos C₁₋₁₂, como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico o ácidos dicarboxílicos C₂₋₁₂ como ácido oxálico o ácido adípico; o también en presencia de ácidos sulfónicos, como ácido bencenosulfónico o ácido toluenosulfónico o ácidos minerales acuosos, como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

5

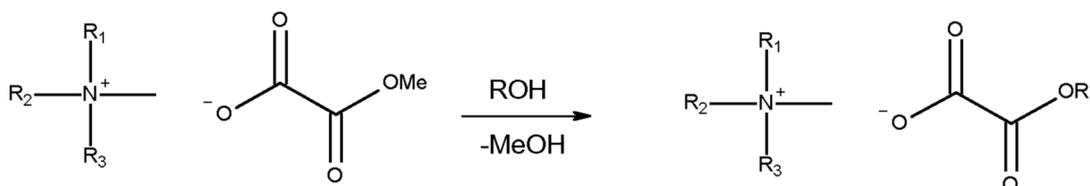
A5) alcoholes y aminas para la transesterificación o amidación

Para la etapa b) de formación de derivado de acuerdo con la invención (es decir transesterificación o amidación de los grupos ácido libre/éster de los compuestos cuaternizados) son adecuados alcoholes o aminas de por sí conocidos. Mediante la transesterificación o amidación de acuerdo con la invención se transforman en particular grupos éster de hidrocarbilo de cadena corta, como en particular grupos alquiléster C₁₋₄ o C₁₋₃, en homólogos de cadena larga, como por ejemplo grupos alquiléster de cadena más larga o grupos alquilamido de cadena más larga.

10

a) transesterificación:

De acuerdo con el siguiente esquema general de reacción



15

Para la transesterificación son adecuados por ejemplo en particular los siguientes alcoholes de la fórmula ROH en la que R representa un radical hidrocarbilo, en particular radical hidrocarbilo de cadena larga. Son ejemplos:

- mono o polioles C₅-C₂₈, C₆-C₂₆, C₇-C₂₄, o C₈-C₂₄ alifáticos saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos y los derivados de ellos (en particular polioles parcialmente esterificados con al menos un grupo hidroxilo libre), como en particular butanol (todos los isómeros), pentanol (todos los isómeros), hexanol (todos los isómeros), heptanol (todos los isómeros), octanol (todos los isómeros, en particular 2-etilhexanol), nonanol (todos los isómeros), decanol (todos los isómeros, en particular 2-propilheptanol), undecanol (todos los isómeros), dodecanol ((todos los isómeros), tridecanol (todos los isómeros), tetradecanol (todos los isómeros), pentadecanol (todos los isómeros), hexadecanol (todos los isómeros), octadecanol (todos los isómeros), behenilalcohol, 1-6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina, ésteres de ácidos grasos y glicerina como glicerina monooleato, diglicerina, triglicerina, poliglicerina, diglicerina, triglicerina parcialmente esterificada, poliglicerina parcialmente esterificada. oleilalcoholes (distribuidos por la compañía BASF bajo el nombre comercial Ocenol®) con números de yodo de 20-150 (de acuerdo con DGF C-V 11 b).

20

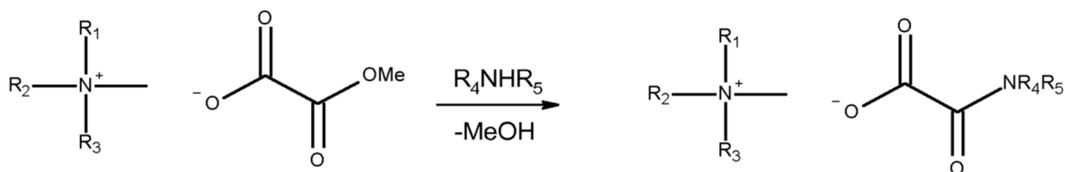
25

- Poliisobutilenol obtenible mediante hidroformilación y reducción de poliisobuteno con masas moleculares de 150 a 5.000 determinadas mediante cromatografía de permeación en gel (solvente THF, estándar de poliestireno).

30

b) Amidación

De acuerdo con el siguiente esquema general de reacción



Para la amidación están aminas de la fórmula R₄NHR₅ en la que los dos radicales R₄ y R₅ representan hidrocarbilo y al menos uno de los radicales R₄ y R₅ representa un radical hidrocarbilo de cadena larga.

35

Por ejemplo son en particular adecuadas las siguientes aminas:

- mono- o poliaminas C₅-C₂₈, C₆-C₂₆, C₇-C₂₄, o C₈-C₂₄ alifáticas saturadas o insaturados, lineales, ramificadas o cíclicas, primarias o secundarias, en particular butilamina (todos los isómeros), pentilamina (todos los isómeros), hexilamina (todos los isómeros), 2-propilheptilamina, octilamina (todos los isómeros, en particular 2-etilhexilamina), dodecilamina, cocoilamina (C_{12/14}-NH₂), oleilamina, estearilamina (C_{16/18}-NH₂), tridecilamina;

40

- poliisobutilenaminas (como por ejemplo Kerocom PIBA® de la compañía BASF)

A6) preparación de aditivos de acuerdo con la invención:

a) Cuaternización

La cuaternización es ejecutada de manera de por sí conocida

Para la ejecución de la cuaternización se añade a la amina terciaria al menos un compuesto de la anterior fórmula 2, en particular en las siguientes cantidades estequiométricas, para alcanzar la cuaternización deseada. Por equivalente de átomos cuaternizables de nitrógeno terciario, puede usarse por ejemplo 0,1 a 5,0, o 0,2 a 3,0, o 0,5 a 2,5 equivalentes de agente de cuaternización. En particular, para cuaternizar completamente los grupos amino terciarios se usan sin embargo aproximadamente 1 a 2 equivalentes de agente de cuaternización en relación con la amina terciaria.

Normalmente se trabaja a temperaturas en el intervalo de 50 a 180 °C, como por ejemplo 90 a 160 °C o 100 a 140 °C. Al respecto, la duración de la reacción puede estar en el intervalo de pocos minutos o algunas horas, como por ejemplo aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 24 horas. Al respecto, la reacción puede ocurrir a aproximadamente 10 a 2.000 kPa, como por ejemplo 100 a 1.000 o 150 a 300 kPa de presión, en particular sin embargo aproximadamente a presión normal.

En caso de ser necesario, los reactivos pueden ser colocados previamente en un solvente alifático o aromático orgánico inerte adecuado o una mezcla de ellos, para la cuaternización. Son ejemplos típicos por ejemplo solventes de la serie Solvesso, tolueno o xileno o etilhexanol. La cuaternización puede ser ejecutada sin embargo también en ausencia de un solvente.

Para la ejecución de la cuaternización puede ser conveniente la adición de cantidades catalíticamente eficaces de un ácido. Al respecto se prefieren ácidos monocarboxílicos alifáticos, como por ejemplo ácidos monocarboxílicos C₁-C₁₈ como en particular ácido láurico, ácido isononanoico o ácido 3,5,5-trimetilhexanoico o ácido neodecanoico, pero también ácidos dicarboxílicos alifáticos o ácidos carboxílicos alifáticos polivalentes con un número de átomos de C en el intervalo indicado anteriormente. La cuaternización puede ser ejecutada también en presencia de un ácido Lewis. Pero la cuaternización puede ser ejecutada también en ausencia de cualquier ácido.

b) Transesterificación

Las condiciones adecuadas son conocidas en general y son descritas por ejemplo en libros de texto estándar de la química orgánica, como por ejemplo Vollhardt, Organische Chemie, Wiley Verlag, Morrison Boyd, Lehrbuch der organischen Chemie VCh, Otera, Esterification, Wiley Verlag.

c) Amidación

Las condiciones adecuadas son en general conocidas y son descritas por ejemplo en libros de texto estándar de la química orgánica, como por ejemplo Vollhardt, Organische Chemie, Wiley Verlag, Morrison Boyd, Lehrbuch der organischen Chemie, VCh.

d) Procesamiento de la mezcla de reacción

Teóricamente el producto de reacción así formado puede ser purificado adicionalmente o el solvente puede ser eliminado. Dado el caso, el exceso de reactivo, como por ejemplo epóxido, amina y/o alcohol en exceso, puede ser eliminado. Esto puede suceder por ejemplo mediante introducción de nitrógeno a presión normal o bajo presión reducida. Para mejorar la capacidad de procesamiento adicional del producto, sin embargo puede añadirse solvente después de la reacción, como por ejemplo solvente de la serie Solvesso, 2-etilhexanol, o solventes esencialmente alifáticos. Usualmente esto no es necesario de modo obligatorio, de modo que el producto de reacción puede usarse como aditivo sin más procesamiento, dado el caso después de mezcla otros componentes aditivos (ver abajo).

B) Otros componentes aditivos

El combustible al que se añadió el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención, es una gasolina o en particular un combustible de destilado medio, sobre todo un combustible diésel.

El combustible puede contener otros aditivos corrientes, para el mejoramiento de la eficacia y/o disminuir el desgaste.

En el caso de combustibles diésel, estos son en primera línea aditivos corrientes de detergencia, aceites vehículo, mejoradores de flujo en frío, mejoradores de capacidad lubricante (*Lubricity Improver*), inhibidores de corrosión, desmulsificantes, agentes para reducir la turbidez, agentes antiespumantes, mejoradores del número de Cetano, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes, y/o solventes.

En el caso de las gasolinas, son sobre todo mejoradores de la capacidad de lubricación (modificadores de fricción), inhibidores de corrosión, desmulsificantes, agentes para reducir la turbidez, agentes antiespumantes, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o solventes.

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

B1) Aditivos de detergencia

5 Preferiblemente los aditivos de detergencia corrientes son sustancias anfífilas, que poseen por lo menos un radical hidrocarburo hidrófobo con un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 85 a 20.000 y por lo menos una agrupación polar, que es elegida de entre:

(Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

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

10 (Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

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

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

(Df) agrupaciones polioxi-alquileo C_2 a C_4 , que están terminadas por grupos hidroxilo, grupos mono o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato;

15 (Dg) grupos éster de ácido carboxílico;

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

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

20 El radical hidrocarburo hidrófobo en los anteriores aditivos de detergencia, que cuidan de la suficiente solubilidad en el combustible, tiene un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de 85 a 20.000, preferiblemente de 113 a 10.000, de modo particular preferiblemente de 300 a 5.000, de modo fuertemente preferido de 300 a 3.000, aún más fuertemente preferido de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, sobre todo de 800 a 1.500. Como radical hidrocarburo hidrófobo típico, en particular en unión con las agrupaciones polares, entran en consideración en particular radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un promedio aritmético de peso molecular M_n de preferiblemente en cada caso 300 a 5.000, de modo particular preferiblemente 300 a 3.000, de modo fuertemente preferido 500 a 2.500, aún más fuertemente preferido 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500.

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

30 Los aditivos que contienen grupos (Da) mono o poliamino son preferiblemente polialqueno mono- o polialquenopoliaminas a base de polipropeno o de polibuteno o poliisobuteno con $M_n = 300$ a 5.000, altamente reactivos (es decir con enlaces dobles predominantemente terminales) o convencionales (es decir con enlaces dobles predominantemente centrales), de modo particular preferiblemente 500 a 2.500 y en particular 700 a 2.500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que pueden ser preparados a partir de poliisobuteno, que puede contener hasta 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina, son conocidos en particular a partir del documento EP-A 244 616. Si en la preparación de los aditivos de polibuteno o poliisobuteno se parte de enlaces dobles predominantemente centrales (usualmente en la posición β y γ), se suministra la ruta de preparación mediante cloración y subsiguiente aminación o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono, hasta el compuesto de carbonilo o carboxilo y subsiguiente aminación bajo condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación pueden usarse aquí aminas, como por ejemplo amoniaco, monoaminas o las poliaminas mencionadas anteriormente. En particular en el documento WO-A 94/24231 se describen los aditivos correspondientes a base de polipropeno.

Otros aditivos que contienen grupos (Da) monoamino particulares, son los productos de hidrogenación del producto de reacción de poliisobutenos con un promedio de grado de polimerización $P = 5$ a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describe en particular en el documento WO-A 97/03946.

45 Otros aditivos que contienen grupos (Da) monoamino particulares son los compuestos obtenibles a partir de epóxidos de poliisobuteno, mediante reacción con aminas y subsiguiente deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, como se describen en particular en el documento DE-A 196 20 262.

50 Los aditivos que contienen grupos (Db) nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo, son preferiblemente productos de reacción de poliisobutenos de grado promedio de polimerización $P = 5$ a 100 o 10 a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en particular en el documento WO-A 96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Estos productos de reacción representan por regla general mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α,β -dinitropoliisobuteno) y hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos (Dc) mono- o poliamino son en particular productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles a partir de poliisobuteno con $M_n = 300$ a 5.000 que exhibe preferiblemente enlaces dobles predominantemente terminales, con amoniaco, mono- o poliaminas, como se describen en particular en el documento EP-A 476 485.

5 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales (Dd) de metales alcalinos o alcalinotérreos son preferiblemente copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} con anhídrido maleico, con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo han reaccionado parcial o totalmente hasta las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y una parte remanente de los grupos carboxilo ha reaccionado con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular a partir del documento EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste de los asientos de las válvulas y pueden, como se describe en el documento WO-A 87/01126, ser usados de manera ventajosa en combinación con detergentes corrientes para combustibles como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

10 Los aditivos que contienen grupos ácido sulfónico y sus sales (De) de metales alcalinos o alcalinotérreos son preferiblemente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de un alquiléster de ácido sulfosuccínico, como se describe en particular en el documento EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste de los asientos de las válvulas y pueden ser usados de manera ventajosa en combinación con detergentes corrientes para combustibles como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

15 Los aditivos que contienen agrupaciones (Df) polioxi-alquileo C_2 - C_4 son preferiblemente poliéteres o polieteraminas, que son obtenibles por reacción de alcoholes C_2 a C_{60} , alcanodiolos C_6 a C_{30} , mono o dialquil- C_2 a C_{30} -aminas, alquil C_1 a C_{30} -ciclohexanoles o alquil C_1 a C_{30} -fenoles con 1 a 30 mol 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 subsiguiente aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas. En los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416 se describen en particular tales productos. En el caso de poliéteres, tales productos satisfacen también las propiedades de aceite vehículo. Son ejemplos típicos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos y los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

20 Los aditivos que contienen grupos (Dg) éster de ácido carboxílico son preferiblemente ésteres de ácidos mono, di o tricarbónicos con alcoholes o polioles de cadena larga, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono, di o tricarbónicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o -polioles son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Los representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y de iso-tridecanol. Tales productos satisfacen también propiedades de aceite vehículo.

25 Los aditivos que contienen agrupaciones (Dh) derivadas de anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido son preferiblemente los correspondientes derivados de anhídrido succínico sustituidos con alquilo o alqueno y en particular los correspondientes derivados de anhídrido poliisobutenil succínico, que son obtenibles por reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo, con $M_n =$ preferiblemente 300 a 5.000, de modo particular preferiblemente 300 a 3.000, fuertemente preferido 500 a 2.500, aún más fuertemente preferido 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500, con anhídrido maleico en la ruta térmica en una reacción eno o mediante el poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son por ejemplo grupos ácido carboxílico, amidas grasas de monoaminas, amidas grasas de di o poliaminas, que aparte de la función amida exhiben aún grupos amino libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una función amida, imidas de ácidos carboxílicos con monoaminas, imidas de ácidos carboxílicos con di o poliaminas, que aparte de la función imido exhiben aún grupos amino libres, o diimidas, que se forman por la reacción de di o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Por la presencia de agrupaciones D(h) imido, el otro aditivo de detergencia en el sentido de la presente invención, es usado sin embargo sólo hasta máximo 100 % de la cantidad total de compuestos con estructura de betaína. Tales aditivos para combustibles son conocidos en general y son descritos por ejemplo en los documentos (1) y (2). Preferiblemente son los productos de reacción de ácido succínico sustituido con alquilo o alqueno o derivados de ellos con aminas, y de modo particular preferiblemente son los productos de reacción de ácido succínico sustituido con poliisobutenilo o derivados de ellos, con aminas. Para ello son de particular interés los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminas) como en particular etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina y hexaetilenheptamina, que exhiben una estructura imido.

30 Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) generados mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono o poliaminas son preferiblemente productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono o poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden provenir de poliisobuteno convencional o altamente reactivo, con $M_n = 300$ a 5.000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" son descritas en particular en el documento EP-A 831 141.

35 Al combustible pueden añadirse uno o varios de los mencionados aditivos de detergencia, en tal cantidad que la rata de dosificación de éstos aditivos de detergencia es preferiblemente 25 a 2.500 ppm en peso, en particular 75 a 1.500

ppm en peso, sobre todo 150 a 1.000 ppm en peso.

B2) Aceites vehículo

5 Los aceites vehículo usados pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Los aceites vehículo minerales adecuados son fracciones que surgen en el procesamiento de petróleo, como aceite base de alta viscosidad o aceite base con viscosidades como por ejemplo de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcohalcanoles. Así mismo es útil una fracción conocida como "aceite de hidroruptura" y que surge en la refinación del aceite mineral (corte destilado al vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C, obtenible de aceite mineral natural hidrogenado catalíticamente bajo alta presión e isomerizado y desparafinado). Así mismo, son adecuadas mezclas de los aceites vehículo minerales mencionados anteriormente.

10 Son ejemplos de aceites vehículo sintéticos adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas o poliolefinas internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácidos carboxílicos con alcanoles de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas adecuadas los polimerizados de olefina con $M_n = 400$ a 1.800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

15 Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferiblemente compuestos que contienen agrupaciones polioxi-alquilenos- C_2 a C_4 , que son obtenibles mediante reacción de alcanoles C_2 a C_{60} , alcanodiolos C_6 a C_{30} , mono o dialquil- C_2 a C_{30} -aminas, alquil C_1 a C_{30} -ciclohexanoles o alquil C_1 a C_{30} -fenoles con 1 a 30 mol 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
20 subsiguiente aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas. En los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416 se describen en particular tales productos. Por ejemplo, como polieteraminas pueden usarse poli-óxido de alquilen C_2 a C_6 -aminas o derivados funcionales de ellos. Son ejemplos típicos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos y los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

25 Son ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos con alcanoles de cadena larga en particular ésteres de ácidos mono, di o tricarboxílicos con alcanoles de cadena larga o polioles, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono, di o tricarboxílicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o -polioles son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Los representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol y de iso-tridecanol, por ejemplo di(n- o isotridecil)ftalato.

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

35 Son ejemplos de aceites vehículo sintéticos adecuados de modo particular los poliéteres iniciados con alcohol, con aproximadamente 5 a 35, preferiblemente aproximadamente 5 a 30, de modo particular preferiblemente 10 a 30 y en particular 15 a 30 unidades de óxido de alquilen C_3 a C_6 , por ejemplo unidades de óxido de propileno, de óxido de n-butileno y de óxido de isobutileno o mezclas de ellos, por molécula de alcohol. Ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados son alcanoles de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, en los que el radical alquilo de cadena larga representa en particular un radical alquilo C_6 a C_{18} de cadena recta o ramificado. Como ejemplos particulares se mencionan tridecanol y nonilfenol. Son poliéteres iniciados con alcoholes preferidos de modo particular, los productos de reacción (productos de polieterificación) de alcoholes C_6 a C_{18} alifáticos monovalentes con
40 óxidos de alquilen C_3 a C_6 . Son ejemplos de alcoholes C_6 - C_{18} alifáticos monovalentes hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonilalcohol, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros de constitución y de posición. Los alcoholes pueden ser usados tanto en forma de los isómeros puros, como también en forma de mezclas técnicas. Un alcohol preferido de modo particular es tridecanol. Son ejemplos de óxidos de alquilen C_3 a C_6 óxido de propileno, como óxido de 1,2-propileno, óxido de
45 butileno, como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. De modo particular se prefieren aquí los óxidos de alquilen C_3 a C_4 , es decir óxido de propileno como óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. En especial se usa óxido de butileno.

50 Otros aceites vehículo sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, como se describen en el documento DE-A 10 102 913.

Son aceites vehículo particulares los aceites vehículo sintéticos, en los que se prefieren de modo particular los poliéteres iniciados con alcohol, descritos previamente.

55 El aceite vehículo o la mezcla de diferentes aceites vehículo son añadidos al combustible en una cantidad de preferiblemente 1 a 1.000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejoradores de flujo en frío

- Son mejoradores de flujo en frío adecuados, en principio todos los compuestos orgánicos que están en capacidad de mejorar el comportamiento de fluidez en frío de combustibles de destilado medio o combustibles diésel. De modo conveniente tienen que exhibir una suficiente solubilidad en aceite. En particular entran en consideración para ello los mejoradores de fluidez en frío usados comúnmente para destilados medios de origen fósil, también para combustibles diésel minerales corrientes ("mejoradores de flujo de destilado medio", "MDFI"). Sin embargo, pueden usarse también compuestos orgánicos, que en el uso en combustibles diésel corrientes exhiben en parte o predominantemente las propiedades de un aditivo de cera antiaseñamiento ("WASA"). También pueden actuar en parte o predominantemente como formadores de núcleo. Sin embargo, pueden usarse también mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como formadores de núcleo.
- 5
- 10 Normalmente, el mejorador de fluidez en frío es elegido de entre:
- (K1) copolímeros de una olefina C₂ a C₄₀ con al menos otro monómero con insaturación etilénica;
- (K2) polímeros de peine;
- (K3) polioxialquilenos;
- (K4) compuestos polares de nitrógeno;
- 15 (K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados; y
- (K6) poliésteres de ácido (met)acrílico.
- Pueden usarse tanto mezclas de diferentes representantes de una de las respectivas clases (K1) a (K6), como también mezclas de representantes de diferentes clases (K1) a (K6).
- 20 Son monómeros de olefina C₂ a C₄₀ adecuados para los copolímeros de la clase (K1) por ejemplo aquellos con 2 a 20, en particular 2 a 10 átomos de carbono así como con 1 a 3, preferiblemente con 1 o 2, en particular con un enlace doble carbono-carbono. En el último caso mencionado, el enlace doble carbono-carbono puede estar dispuesto tanto de modo terminal (α -olefinas) como también de modo interno. Sin embargo se prefieren las α -olefinas, de modo particular preferiblemente α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y sobre todo etileno.
- 25 Para los copolímeros de la clase (K1) el al menos otro monómero con insaturación etilénica es elegido preferiblemente de entre alqueniésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos (met)acrílicos y otras olefinas.
- Si otras olefinas son copolimerizadas, preferiblemente éstas tienen mayor peso molecular que el monómero base de olefina C₂ a C₄₀ mencionado anteriormente. Por ejemplo si como monómero base de olefina se usa etileno o propeno, como otras olefinas son adecuadas en particular α -olefinas C₁₀ a C₄₀. En la mayoría de los casos, otras olefinas son
- 30 usadas entonces sólo copolimerizadas, aunque también se usan monómeros con funciones éster de ácido carboxílico.
- Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes C₁ a C₂₀, en particular alcoholes C₁ a C₁₀, sobre todo con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, isobutanol, tert.-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol así como isómeros estructurales de ellos.
- 35 Los alqueniésteres de ácidos carboxílicos adecuados son por ejemplo alqueniésteres C₂ a C₁₄, por ejemplo ésteres de vinilo y propenilo, de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Entre ellos, se prefieren los vinilésteres. Entre los ácidos carboxílicos con radical hidrocarburo ramificado, se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α respecto al grupo carboxilo, en los que el átomo α de carbono es de modo particularmente preferido terciario, es decir el ácido carboxílico es un denominado ácido neocarboxílico. Sin embargo, preferiblemente el radical hidrocarburo del ácido carboxílico es lineal.
- 40
- Son ejemplos de alqueniésteres de ácidos carboxílicos adecuados vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato, vinil-2-etilhexanoato, vinilésteres de ácido neopentanoico, vinilésteres de ácido hexanoico, vinilésteres de ácido neononanoico, vinilésteres de ácido neodecanoico y los correspondientes propenilésteres, en los que se prefieren los vinilésteres. Un alqueniéster de ácido carboxílico preferido particularmente es vinilacetato; los copolímeros resultantes aquí típicos del grupo (K1) son los copolímeros de etileno-vinilacetato ("EVA") usados más frecuentemente.
- 45
- En el documento WO 99/29748 se describen los copolímeros de etileno-vinilacetato que pueden ser usados de modo particularmente ventajoso, y su preparación.
- Como copolímeros de la clase (K1) son adecuados también aquellos que contienen copolimerizados dos o varios alqueniésteres de ácidos carboxílicos, diferentes uno de otro, en los que éstos se diferencian en la función alqueniolo y/o en el grupo ácido carboxílico. Así mismo, son adecuados copolímeros que aparte del(los) alqueniéster(es) de ácidos carboxílicos contienen copolimerizados al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico.
- 50
- También son adecuados como copolímeros de la clase (K1), terpolímeros de una α -olefina C₂ a C₄₀, un alquiléster C₁

a C₂₀ de un ácido monocarboxílico con insaturación etilénica con 3 a 15 átomos de carbono y un alquenciléster C₂ a C₁₄ de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono. En el documento WO 2005/054314 se describen tales terpolímeros. Un terpolímero típico tal está constituido por etileno, 2-etilhexiléster de ácido acrílico y vinilacetato.

5 El al menos uno o los otros monómeros con insaturación etilénica están copolimerizados en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad de preferiblemente 1 a 50 % en peso, en particular de 10 a 45 % en peso y sobre todo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad del copolímero. La fracción principal en peso de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (K1) proviene con ello por regla general de las olefinas base C₂ a C₄₀.

10 Los copolímeros de la clase (K1) exhiben preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular M_n de 1.000 a 20.000, de modo particular preferiblemente de 1.000 a 10.000 y en particular de 1.000 a 8.000.

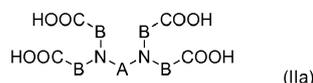
15 Los polímeros de peine típicos de los componentes (K2) son obtenibles por ejemplo mediante la copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero con insaturación etilénica, por ejemplo con una α-olefina o un éster insaturado como vinilacetato, y subsiguiente esterificación de la función anhídrido o ácido con un alcohol con al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros de peine adecuados son los copolímeros de α-olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Pueden ser polímeros de peine adecuados también los polifumaratos o polimaleinatos. Además, son polímeros de peine adecuados los homo- y copolímeros de viniléteres. Son polímeros de peine adecuados como componentes de la clase (K2) por ejemplo también aquellos que están descritos en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas mezclas de polímeros de peine.

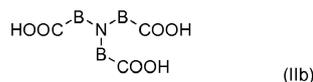
20 Los polioxialquilenos adecuados como componentes de la clase (K3) son por ejemplo polioxialquilenésteres, polioxialquilenéteres, polioxialquilenesteréteres mixtos y mezclas de ellos. Preferiblemente estos compuestos de polioxialquileno contienen al menos un, preferiblemente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileno con un promedio aritmético de peso molecular de hasta 5.000. Por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455 se describen tales compuestos de polioxialquileno. Los compuestos particulares de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un promedio aritmético de peso molecular de 100 a 5.000. Además, son adecuados polioxialquilenmono- y -diésteres de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono como ácido esteárico o ácido behénico.

25 Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componentes de la clase (K4) pueden ser tanto de naturaleza iónica como también no iónica y poseen preferiblemente al menos uno, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo terciario de nitrógeno de la fórmula general >NR⁷, en la que R⁷ representa un radical hidrocarburo C₈ a C₄₀. Los sustituyentes de nitrógeno pueden estar presentes también en forma cuaternizada, es decir en forma catiónica. Son ejemplos de tales compuestos de nitrógeno las sales de amonio y/o amidas, que son obtenibles mediante la reacción de al menos una amina sustituida con al menos un radical hidrocarburo, con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado de ellos. Preferiblemente las aminas contienen al menos un radical alquilo C₈ a C₄₀ lineal. Para la preparación de los mencionados compuestos de nitrógeno polares, son aminas adecuadas por ejemplo octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores, para ello son aminas secundarias adecuadas por ejemplo dioctadecilamina y metilbehenilamina. Son adecuadas para ello también mezclas de aminas, en particular mezclas de aminas accesibles a escala industrial, como aminas grasas o aminas de sebo hidrogenadas, como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, en el capítulo "Amine, aliphatic". Son ácidos adecuados para la reacción por ejemplo ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con radicales hidrocarburo de cadena larga.

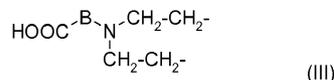
30 En particular el componente de la clase (K4) es un producto de reacción oleosoluble de ácidos policarboxílicos (C₂ a C₂₀) que exhiben por lo menos un grupo amino terciario, con aminas primarias o secundarias. Los ácidos policarboxílicos (C₂ a C₂₀) que exhiben por lo menos un grupo amino terciario, que son base de este producto de reacción, contienen preferiblemente por lo menos 3 grupos carboxilo, en particular 3 a 12, sobre todo 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos exhiben preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están enlazadas de manera adecuada a los ácidos policarboxílicos, usualmente mediante uno o varios átomos de carbono y/o nitrógeno. Preferiblemente están unidas a átomos terciarios de nitrógeno, que en el caso de varios átomos de nitrógeno están unidos mediante cadenas de hidrocarburo.

35 Preferiblemente el componente de la clase (K4) es un producto de reacción oleosoluble a base de por lo menos un ácido policarboxílico (C₂- a C₂₀-) que exhibe grupos amino terciarios de las fórmulas generales IIa o IIb





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



- 5 y la variable B denomina un grupo alquileo C₁ a C₁₉. Los compuestos de las fórmulas generales IIa y IIb exhiben en particular las propiedades de un WASA.

Además, el producto de reacción oleosoluble preferido del componente (K4), en particular el de las fórmulas generales IIa o IIb, es una amina, una sal de amonio de amida o una sal de amonio, en la cual ninguno, uno o varios grupos ácido carboxílico están transformados en grupos amido.

- 10 Los grupos alquileo C₂ a C₆ de cadena recta o ramificada de las variables 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 en particular 1,2-etileno. Preferiblemente, la variable A comprende 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

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

- 20 Las aminas primarias y secundarias como asociadas de reacción para los ácidos policarboxílicos, para la formación del componente (K4) son usualmente monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden ser elegidas de entre una multiplicidad de aminas, las cuales portan radicales hidrocarburo - dado el caso unidos mutuamente.

- 25 Usualmente estas aminas que son la base de los productos de reacción oleosolubles del componente (K4) son aminas secundarias y exhiben la fórmula general HN(R⁸)₂, en la cual las dos variables R⁸ significan independientemente una de otra en cada caso radicales alquilo C₁ a C₃₀ de cadena recta o ramificados, en particular radicales alquilo C₁₄ a C₂₄. Estos radicales alquilo de cadena larga son preferiblemente de cadena recta o ramificados sólo en bajo grado. Por regla general las aminas secundarias mencionadas se derivan, respecto a su radical alquilo de cadena larga, de ácidos grasos de ocurrencia natural o de sus derivados. Preferiblemente, los dos radicales R⁸ son iguales.

- 30 Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas a los ácidos policarboxílicos por medio de estructuras amido o en forma de las sales de amonio, también puede estar presente sólo una parte como estructura amido y otra parte como sal de amonio. Preferiblemente están presentes sólo pocos grupos ácido libres, o ninguno. Preferiblemente los productos de reacción oleosolubles del componente (K4) están presentes completamente en forma de la estructura amido.

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

- 40 Como otros ejemplos típicos para el componente (K4) se mencionan las sales de N,N-dialquilamonio de 2-N',N'-dialquilamidobenzoatos, por ejemplo el producto de reacción 1 mol de anhídrido ftálico y 2 mol de diamina grasa de sebo, en los que esta última puede estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alqueniispirobis lactona con 2 mol de una dialquilamina, por ejemplo diamina grasa de sebo y/o grasa de sebo, en los que las dos últimas pueden estar hidrogenadas o no hidrogenadas.

- 45 Otros tipos típicos de estructura para los componentes de la clase (K4) son compuestos cíclicos con grupos amino terciarios o condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga, con polímeros que tienen ácido carboxílico, como se describen en el documento WO 93/18115.

- 50 Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados adecuados como mejoradores de la fluidez en frío de los componentes de la clase (K5), son por ejemplo las carboxamidas y ésteres de ácidos carboxílicos oleosolubles de ácido orto-sulfobenzoico, en los cuales la función ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes amonio sustituidos con alquilo, como se describen en el documento EP-A 261 957.

Son ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como mejoradores de la fluidez en frío de los componentes de la

clase (K6), tanto homo como también copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Preferiblemente son copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico diferentes uno de otro, que se diferencian respecto al alcohol condensado. Dado el caso, el copolímero contiene aún otro monómero con insaturación olefínica copolimerizado, diferente de ellos. El promedio ponderado de peso molecular del polímero es preferiblemente 50.000 a 500.000. Un polímero preferido de modo particular es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico con alcoholes C₁₄ y C₁₅ saturados, en el que los grupos ácido están neutralizados con amina de tall hidrogenada. Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados son descritos por ejemplo en el documento WO 00/44857.

Al combustible de destilado medio o combustible diésel se añade el mejorador de fluidez en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de fluidez en frío, en una cantidad total de preferiblemente 10 a 5.000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente de 20 a 2.000 ppm en peso, con preferencia más fuerte de 50 a 1.000 ppm en peso y en particular de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

B4) Mejorador de la capacidad lubricante

Los mejoradores adecuados de la capacidad lubricante (*Lubricity Improver* o modificadores de fricción) se basan comúnmente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos los ácidos grasos de aceite de tall, como se describe por ejemplo en el documento WO 98/004656, y glicerínmonooleato. También son adecuados como tales mejoradores de capacidad lubricante los productos de reacción de aceites naturales o sintéticos descritos en el documento US 6 743 266 B2, por ejemplo triglicéridos y alcanolaminas.

B5) Inhibidores de corrosión

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

B6) Desemulsificantes

Los desemulsificantes adecuados son por ejemplo las sales alcalinas o alcalinotérreas de fenol- y naftalenosulfonatos sustituidos con alquilo y las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos, además compuestos neutros como alcoholalcoxilatos, por ejemplo alcoholetoxilatos, fenolalcoxilatos, por ejemplo tert-butilfenoletoxilato o tert-pentilfenoletoxilato, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo también en forma de copolímeros de bloque de EO/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

B7) Agentes para eliminar la turbidez

Son agentes adecuados para eliminar la turbidez por ejemplo condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Agentes antiespumantes

Son agentes antiespumantes adecuados por ejemplo polisiloxanos modificados con poliéteres, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhône Poulenc).

B9) Mejoradores del número de cetano

Son mejoradores adecuados del número de cetano por ejemplo nitratos alifáticos como 2-etilhexilnitrato y ciclohexilnitrato así como peróxidos como ditert-butilperóxido.

B10) Antioxidantes

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

B11) Desactivadores de metales

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

B12) Solventes

Son adecuados por ejemplo solventes orgánicos apolares como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "espíritu blanco" y productos que son distribuidos bajo los nombres comerciales SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como solventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes como 2-

etilhexanol, decanol e isotridecanol. Tales solventes llegan al combustible diésel usualmente junto con los aditivos y coaditivos mencionados anteriormente, que deberían disolver o diluir para una mejor manipulación.

C) Combustibles

5 El aditivo de acuerdo con la invención es adecuado de manera sobresaliente como adición de combustible y en principio puede ser usado en cualquier combustible. Causa una completa serie de efectos ventajosos en el funcionamiento de motores de combustión con combustibles. Preferiblemente el aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es usado en combustibles de destilado medio, en particular combustible diésel.

10 Por ello, son objetivo de la presente invención también combustibles, en particular combustibles de destilado medio, con un contenido eficaz del aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención, como aditivo para alcanzar efectos ventajosos en el funcionamiento de motores de combustión, por ejemplo de motores diésel, en particular de motores diésel de inyección directa, sobre todo de motores diésel con sistemas de inyección de combustible de conducto común. Este contenido eficaz (rata de dosificación) está por regla general en 10 a 5.000 ppm en peso, preferiblemente en 20 a 1.500 ppm en peso, en particular en 25 a 1.000 ppm en peso, sobre todo en 30 a 750 ppm en peso, referido en cada caso a la cantidad total de combustible.

15 Los combustibles de destilado medio como combustibles diésel o aceites combustibles son preferiblemente refinados de petróleo, que tienen usualmente un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son usualmente destilados con un punto de 95 % de hasta 360 °C o también más de él. Estos pueden ser también los denominados "diésel ultra bajo en azufre" o "*City Diesel*", caracterizados por un punto de 95 % de por ejemplo máximo 345 °C y un contenido de azufre de máximo 0,005 % en peso o por un punto de 95 % de por ejemplo 285 °C y un contenido de azufre de máximo 0,001 % en peso. Aparte de los combustibles de destilado medio o combustibles diésel minerales obtenibles por refinación, son adecuados también aquellos que son obtenibles mediante gasificación de carbono o licuefacción de gas [combustibles "gas a líquido" (GTL)] o mediante licuefacción de biomasa [combustibles "biomasa a líquido" (BTL)]. Son adecuadas también mezclas de los combustibles de destilado medio o combustibles diésel mencionados anteriormente con combustibles regenerativos, como biodiésel o bioetanol.

25 Las calidades de los aceites combustibles y combustibles diésel son establecidas en más detalle por ejemplo en DIN 51603 y EN 590 (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, pp. 617 y siguientes).

30 El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención puede ser usado, aparte de su empleo en los combustibles de destilado medio mencionados anteriormente de origen fósil, vegetal o animal, los cuales representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, también en mezclas de tales destilados medios con aceites biocombustibles (biodiésel). En el sentido de la presente invención, tales mezclas están comprendidas también en el concepto "combustible de destilado medio". Ellas son comunes en el mercado y contienen usualmente los aceites biocombustibles en cantidades menores, normalmente en cantidades de 1 a 30 % en peso, en particular de 3 a 10 % en peso, referidas a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite biocombustible.

35 Los aceites biocombustibles se basan por regla general en ésteres de ácidos grasos, preferiblemente esencialmente en alquilésteres de ácidos grasos que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Se entienden por alquilésteres usualmente alquilésteres pequeños, en particular alquilésteres C₁ a C₄, que son obtenibles mediante transesterificación de los glicéridos que ocurren en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, por medio de alcoholes pequeños, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Los alquilésteres pequeños típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales que encuentran aplicación aquí como aceite biocombustible o componentes, son por ejemplo metilésteres de girasol, metilésteres de aceite de palma ("PME"), metilésteres de aceite de soja ("SME") y en particular metilésteres de aceite de colza ("RME").

45 De modo particular preferiblemente los combustibles de destilado medio o combustibles diésel son aquellos con bajo contenido de azufre, es decir con un contenido de azufre inferior a 0,05 % en peso, preferiblemente de menos de 0,02 % en peso, en particular de menos de 0,005 % en peso y en especial inferior a 0,001 % en peso de azufre.

Como gasolinas entran en consideración todas las composiciones comunes en el mercado de las gasolinas. Como representantes típicos deberían mencionarse aquí los combustibles base Eurosuper comunes en el mercado, de acuerdo con EN 228. Además, son un posible campo de uso para la presente invención también composiciones de gasolinas de la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698.

50 El aditivo cuaternizado de acuerdo con la invención es adecuado en particular como aditivo para combustible en composiciones combustibles, en particular en combustibles diésel, para superar los problemas relacionados al comienzo, para motores diésel de inyección directa, sobre todo para aquellos con sistemas de inyección de combustible de conducto común.

55 Ahora se describe en más detalle la invención, mediante los siguientes ejemplos de ejecución. En particular, los procedimientos de prueba mencionados a continuación son parte de la divulgación general del documento y no limitan los ejemplos concretos de realización.

Parte experimental:**A. Procedimientos generales****Pruebas de motor****1. Prueba XUD9 -determinación de la restricción de flujo**

5 La ejecución ocurre según las determinaciones estándar de acuerdo con CEC F-23-01.

2. Prueba DW10 - determinación de la pérdida de potencia por sedimentos en el inyector en el motor diésel de conducto común**2.1. DW10- KC -prueba de conservación de limpieza**

10 La prueba de conservación de limpieza sigue la prueba CEC, procedimiento F-098-08 entrega 5. Al respecto, se usan la misma construcción de prueba y tipo de motor (PEUGEOT DW10) que en el procedimiento CEC.

Cambio y particularidades:

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

Duración de las pruebas:

15 El tiempo de prueba fue de 12h sin fases de detención. El ciclo de prueba de una hora representado en la figura 1 del documento CEC F-098-08 fue pasado al respecto 12 veces.

Determinación de la potencia:

20 La potencia inicial $P_{0,KC}$ [kW] es calculada a partir del torque medido a 4.000/min de carga total, directamente después del inicio de la prueba y calentamiento del motor. En la entrega 5 del procedimiento de prueba (CEC F-98-08) se describe el modo de operación. Al respecto, se usan la misma construcción de prueba y el mismo tipo de motor PEUGEOT DW10.

La potencia final ($P_{end,KC}$) es determinada en el 12º ciclo en la etapa 12, (véase la tabla, figura 1). También aquí el punto de operación es 4.000/min de carga total. Se calcula $P_{end,KC}$ [kW] a partir del torque medido.

La pérdida de potencia en la prueba KC es calculada como sigue:

$$\text{Pérdida de potencia ,KC [\%]} = \left(1 - \frac{P_{end,KC}}{P_{0,KC}} \right) * 100$$

25

2.2. DW10- ensuciamiento - limpieza-(DU-CU)

La prueba DU-CU sigue la prueba CEC procedimiento F-098-08, entrega 5. El modo de operación es descrito en la entrega 5 del procedimiento de prueba (CEC F-98-08). Al respecto se usa la misma construcción de prueba y el mismo tipo de motor PEUGEOT DW10.

30 La prueba DU - CU consiste en dos pruebas individuales, que son conducidas consecutivamente. La primera prueba sirve para la formación de sedimentación (DU), la segunda sirve para la eliminación de los sedimentos (CU). Después de la DU se determina la pérdida de potencia (*Powerloss*). Después de transcurrida la DU el motor no es operado durante por lo menos 8 horas y se enfría hasta temperatura ambiente. Después de ello se inicia la prueba CU con el combustible, sin retirar y limpiar los inyectores. En el caso ideal, en el curso de la prueba CU bajan los sedimentos y la pérdida de potencia.

35

Cambio y particularidades:

Antes de cada prueba DU se incorporaron en el motor inyectores limpios. La duración de la limpieza en el baño de ultrasonido en agua a 60 °C + 10 % Superdecontamine (Intersciences, Bruselas) fue de 4h.

Tiempos de prueba:

40 El tiempo de prueba fue de 12h para la DU y 12h para la CU. El motor fue operado en las pruebas DU y CU sin fases de detención.

El ciclo de prueba de una hora representado en la figura 2 del CEC F-098-08 fue pasado al respecto en cada caso 12 veces.

Determinación de la potencia:

La potencia inicial $P_{0,du}$ [kW] es calculada a partir del torque medido a 4.000/min de carga total, directamente después del inicio de la prueba y calentamiento del motor. En la entrega 5 del procedimiento de prueba se describe así mismo el modo de operación.

- 5 La potencia final ($P_{end,du}$) es determinada en el 12º ciclo en la etapa 12, (véase la tabla arriba). También aquí el punto de operación es 4.000/min de carga total. Se calcula $P_{end,du}$ [kW] a partir del torque medido.

La pérdida de potencia en la DU es calculada como sigue:

$$\text{Pérdida de potencia, du[\%]} = \left(1 - \frac{P_{end,du}}{P_{0,du}}\right) * 100$$

- 10 Limpieza

La potencia inicial $P_{0,cu}$ [kW] es calculada a partir del torque medido a 4.000/min de carga total, directamente después del inicio de la prueba y calentamiento del motor, en el CU. En la entrega 5 del procedimiento de prueba se describe así mismo el modo de operación.

- 15 La potencia final ($P_{end,cu}$) es determinada en el 12º ciclo en la etapa 12, (véase la tabla de la figura 2). También aquí el punto de operación es 4.000/min de carga total. Se calcula $P_{end,cu}$ [kW] a partir del torque medido.

La pérdida de potencia en la prueba CU es calculada como sigue (un número negativo en la pérdida de potencia en la prueba cu significa incremento en la potencia):

$$\text{Pérdida de potencia (DU,CU)[\%]} = \left(\frac{P_{end,du} - p_{end,cu}}{P_{0,du}}\right) * 100$$

- 20 Como combustible se usó un combustible diésel común en el mercado, de la compañía Haltermann (RF-06-03). A éste se le añadieron, para estimular artificialmente la formación de sedimentos en los inyectores, 1 ppm en peso de zinc en forma de una solución de didodecanoato de zinc.

3. Prueba IDID - determinación del efecto aditivo contra sedimentos internas en el inyector

La formación de sedimentos en el interior del inyector fue caracterizada mediante las desviaciones de las temperaturas de gas de escape del cilindro la salida del cilindro, en el inicio en frío del motor DW10.

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

La prueba es ejecutada como prueba de ensuciamiento-limpieza (DU-CU).

DU-CU sigue la prueba CEC procedimiento F-098-08, entrega 5.

- 30 La prueba DU - CU consiste en dos pruebas individuales, conducidas consecutivamente. La primera prueba sirve para la formación de sedimentación (DU), la segunda sirve para eliminar los sedimentos (CU).

Después de ocurrir la DU se ejecuta, después de una fase de detención de por lo menos ocho horas, un inicio en frío del motor con subsiguiente marcha en punto muerto de 10 minutos.

- 35 Después de ello, con el combustible CU se inicia la CU, sin retirar y limpiar los inyectores. Después de transcurrida la CU durante 8h, después de una fase de detención de por lo menos ocho horas, se ejecuta un inicio en frío del motor con subsiguiente marcha en punto muerto por 10 minutos. La evaluación ocurre mediante la comparación del curso de la temperatura para los cilindros individuales, después del inicio en frío del trascurso de du y de CU.

- 40 La prueba de IDID indica la formación interna de sedimentación en el inyector. Para esta prueba sirve como parámetro la temperatura del gas de escape de los cilindros individuales. Para un sistema inyector sin IDID se aumentan de manera uniforme las temperaturas del gas de escape de los cilindros. Para IDID presente, no se elevan de manera uniforme las temperaturas del gas de escape de los cilindros individuales y se desvían una de otra.

Los sensores de temperatura se encuentran detrás de la salida de cabeza del cilindro en el colector de escape. La desviación significativa de las temperaturas individuales de cilindro (por ejemplo > 20 °C) indica la presencia de

sedimentos internos en el inyector (IDID).

Las pruebas (DU y CU) son ejecutadas con en cada caso una duración de 8h. El ciclo de prueba de una hora de la CEC F-098-08 (véase la figura 1) es pasado al respecto en cada caso 8 veces. Para desviaciones de las temperaturas individuales de cilindro mayores a 45 °C respecto al valor promedio de los 4 cilindros, se interrumpe prematuramente la prueba.

5

Cambio y particularidades: Se incorporaron inyectores limpios antes de cada inicio de prueba DU. La duración de la limpieza en el baño de ultrasonido con agua a 60 °C + 10 % Superdecontamine fue de 4h.

B. Ejemplos de fabricación:

Reactivos usados:

10 Cocoildimetilamina (N,N-dimetil-N-C12/14-amina, CAS 68439-70-3 o 112-18-5)

con un número total de amina de 246 mg de KOH/g.

Ácido isononanoico (CAS 3302-10-1) de la compañía BASF.

Dimetiloxalato (CAS 553-90-2) de la compañía Aldrich

2-propilheptanol (CAS 10042-59-8) de la compañía BASF.

15 Nafta solvente, reducida en naftaleno: Hydrosol A 200 ND, CAS 64742-94-5, compañía DHC Solvent Chemie GmbH

2-Etilhexilamina (CAS 104-75-6) de la compañía BASF

Oleilamina (CAS 112-90-3) de la compañía Aldrich

Ejemplo 1 de comparación: C12/14-NMe₃-metiloxalato (comparación)

20 En un recipiente de doble chaqueta de 1 litro se calienta una mezcla de cocoildimetilamina (300 g), dimetiloxalato (233 g) y ácido isononanoico (1,1 g) por 24 h a 120 °C. A continuación se elimina el exceso de dimetiloxalato en el evaporador rotativo a 120 °C al vacío. El producto es obtenido como un sólido beige. ¹H-RMN (CDCl₃) confirma la cuaternización ($\delta = 3.36$ ppm (singlete, RN(CH₃)₃), $\delta = 3.71$ ppm (singlete, -O₂CCO₂CH₃)).

Ejemplo 1 de acuerdo con la invención: C12/14-NMe₃-(2-propilheptil)-oxalato (invención)

25 Se calienta a 120 °C una solución del producto del ejemplo 1 de comparación (314 g) en 2-propilheptanol (598 g) por 6 h, en lo cual se separa por destilación el metanol volátil pasando una corriente de nitrógeno. El producto es obtenido como solución en 2-propilheptanol. ¹H-RMN (CDCl₃; después de eliminar el solvente a 70 °C en alto vacío) confirma la transesterificación.

Ejemplo 2 de acuerdo con la invención: C12/14-NMe₃-(2-etilhexil)-aminoxooacetato (invención)

30 Se calienta a 120 °C una solución del producto del ejemplo 1 de comparación (100 g) en nafta solvente, reducida en naftaleno (85 g) y 2-etilhexilamina (37,6 g) por 4 h, en lo cual se separa por destilación el metanol volátil pasando una corriente de nitrógeno. ¹H-RMN (CDCl₃; después de eliminar el solvente a 70 °C en alto vacío) confirma la amidación.

Ejemplo 3 de acuerdo con la invención: C12/14-NMe₃-oleilaminooxooacetato (invención)

35 Se calienta a 120 °C una solución del producto del ejemplo de comparación 1 (100 g) en nafta solvente, reducida en naftaleno (211 g) y oleilamina (111 g) por 4 h, en lo cual se separa por destilación el metanol volátil pasando una corriente de nitrógeno. ¹H-RMN (CDCl₃; después de eliminar el solvente a 70 °C en alto vacío) confirma la amidación.

Ejemplo 4 de acuerdo con la invención:

40 En un recipiente de doble chaqueta de 1 litro se calienta por 4 h a 160 °C una mezcla de N-cocoilmorfolina (número total de amina 207 mg de KOH/g, 200 g), dimetiloxalato (261 g) y ácido isononanoico (9,2 g). ¹H-RMN (CDCl₃) confirma la cuaternización ($\delta = 3.5$ ppm, singlete, R₃NCH₃). A continuación se elimina al vacío el exceso de dimetiloxalato en el evaporador rotativo a 120 °C. Se disuelve el producto de reacción en 2-propilheptanol (460 g) y se calienta por 6 h a 120 °C, en lo cual se separa por destilación el metanol volátil pasando una corriente de nitrógeno. El producto es obtenido como solución en 2-propilheptanol.

C. Ejemplos de aplicación:

En los siguientes ejemplos de aplicación se usan los aditivos como sustancia pura o como solución en un solvente.

45 **Ejemplo 1 de aplicación: determinación de las propiedades de solubilidad y de formulación**

El compuesto de acuerdo con el Ejemplo 1 de comparación: C12/14-NMe3-metiloxalato es un sólido cristalino e insoluble en nafta solvente a una concentración de 50 % (p/p). El compuesto según el ejemplo 1 de acuerdo con la invención: C12/14-NMe3-(2-propilheptil)-oxalato es líquido y estable al almacenamiento a temperatura ambiente en solución al 50 % en nafta solvente. Esto aclara las propiedades de manipulación significativamente mejorada del compuesto de acuerdo con la invención.

5

Se probaron las siguientes formulaciones respecto a la estabilidad al almacenamiento a -20 °C:

a) dilución 1:5 en nafta solvente (5 partes):

Se observa lo siguiente:

Ejemplo 1 de comparación. solidificación después de 44 días a -20 °C

10

Ejemplo 1 de acuerdo con la invención: líquido claro después de 60 días a -20 °C

b) dilución 1:5:1 en 2-etilhexilnitrato (5 partes) y nafta solvente (1 parte)

Se observa lo siguiente:

Ejemplo 1 de comparación: solidificación después de 1 día a -20 °C

Ejemplo 1 de acuerdo con la invención: líquido claro después de 14 días a -20 °C

15

Ejemplo 2 de aplicación: determinación de la compatibilidad con aceite de motor

Determinación de acuerdo con el estándar DGMK 531 1-A con combustible EN590 B7 de Aral sin aditivo, y aceite para motor Wintershall Multi-Rekord Top 15W-40.

En un matraz Erlenmeyer de 500mL se pesan en cada caso 10g de aceite de motor y 10g del aditivo que va a ser probado, y se homogeneiza. Se cierra herméticamente con una tapa de vidrio el matraz que contiene la mezcla y se acondiciona por tres días a una temperatura de 90 ± 3 °C en la cámara de secado. Después del acondicionamiento, se enfría la muestra por una hora a temperatura ambiente en la campana de extracción. A la mezcla se reponen ahora 500mL de combustible diésel y se mezcla bien. Se coloca en el aparato de filtración un filtro de membrana con diámetro de 50mm, amplitud de poro de 0,8µm. Se filtra la mezcla a través del filtro de membrana con ayuda de vacío con una presión de 20 kPa. Se mide el tiempo de filtración.

20

25

Se observa lo siguiente:

Ejemplo de comparación: muy mala capacidad de filtración, tiempo de filtración > 300 seg. (falla) Ejemplo 1 de acuerdo con la invención: buena capacidad de filtración, tiempo de filtración 114 seg. (pasa)

Ejemplo 3 de aplicación: prueba de motores XUD9 (conservación de la limpieza)

Prueba de acuerdo con el procedimiento CEC F-23-01 anterior en motor Peugeot XUD9. Combustible EN590 B7 Aral sin aditivo:

30

Resultados de prueba (restricción de flujo a 0,1 mm de elevación de aguja) para el Ejemplo 1 de acuerdo con la invención:

Dosificación [mg/kg]	Restricción de flujo
0	76,8 %
24	46,6 %
36	14,5 %
48	4,5 %

Con ello, el compuesto de acuerdo con la invención es muy efectivo evitando los sedimentos en motores de inyección indirecta de combustible. El compuesto también está en capacidad de eliminar los sedimentos presentes (efecto de limpieza).

35

Ejemplo 4 de aplicación: DW10 prueba de motores von Zn (limpieza)

La prueba fue ejecutada en un motor Peugeot DW10, que es usado en el procedimiento CEC F-98-08, en el que en modificación sin embargo se usaron condiciones más agudas en la parte de ensuciamiento:

- 5 I. Ensuciamiento: las condiciones más agudas permiten la formación claramente más rápida de sedimentos en el inyector, comparada con las condiciones estándar CEC F-98-08: el motor fue operado por 4 h a carga completa (4.000 rpm) con EN590 B7 Aral, sin aditivo, que contenía 3 mg/kg de Zn.

Resultados de prueba:

Bajo estas condiciones, se redujo la potencia del motor después de 4 h, de 96,4 kW a 92,1 kW, lo cual corresponde a una pérdida de potencia de 5,4 %.

II. Limpieza:

- 10 Procedimiento CEC F-98-08 abreviado a 8 h, con 1 ppm de Zn en EN590 B7 Aral sin aditivo, que contenía 25 mg/kg de compuesto activo según el ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

Resultado de prueba:

Desempeño de los motores

- al comienzo de la prueba: 90,2 kW,
15 –después de 3 h de curso de los motores: 97,7 kW (es decir completa recuperación de la potencia de los motores)

La potencia de los motores permaneció constante en 97,7 kW hasta el final de la prueba de limpieza que duró 8 h.

El compuesto según el ejemplo 1 de acuerdo con la invención (C12/14-NMe₃-(2-propilheptil)-oxalato) posee particular eficacia contra los sedimentos en motores de inyección directa de combustible. El compuesto muestra elevada eficacia tanto para impedir la formación de sedimentos como también para eliminar los sedimentos existentes.

20 **Ejemplo 5 de aplicación: DW10 jabón de Na prueba de IDID (limpieza)**

Para investigar la influencia de los aditivos en el desempeño de motores diésel de inyección directa, se ejecutó como otro procedimiento de prueba la prueba IDID para motores, en la cual se determinaron las temperaturas de gas de escape de los cilindros, a la salida del cilindro en el inicio en frío del motor DW10. (Véase la anterior descripción del procedimiento).

- 25 Se usó un motor diésel de sistema de inyección directa DW10 con de conducto común del fabricante Peugeot, que es usado en el procedimiento de prueba CEC F-098-08. El procedimiento que se usó se deriva de CEC F-098-08 con la modificación de que en lugar de 1ppm de Zn para la promoción artificial de la formación de sedimentos, se añadió en cada caso 1 ppm en peso de nftenato de sodio así como 20 ppm en peso de ácido dodecenilsuccínico. Como combustible se usó un combustible diésel B7 común en el mercado según EN 590 de la compañía Aral.
30 En comparación con el procedimiento CEC F-098-08, se abrevió a 8 horas la duración de la prueba. Después de las respectivas fases DU y CU se enfría el motor y a continuación se inicia en marcha muerta.

Resultados de prueba:

I. DU (ensuciamiento)

- 35 Se midieron en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") a las salidas de los cilindros, después de 0 minutos ("ø 0") y después de 5 minutos ("ø 5"). En el siguiente resumen se compilan los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con los valores promedio ("Δ") y las máximas desviaciones de Δ hacia abajo ("-") y arriba ("+") para los dos cursos de prueba:

ø 0	Z1: 28 °C	Z2: 27 °C	Z3: 27 °C	Z4: 26 °C
ø 5	Z1: 36 °C	Z2: 68 °C	Z3: 108 °C	Z4: 121 °C

Δ : 83 °C (-47 °C/+38 °C)

- 40 Una desviación significativa del promedio de valor de las temperaturas de gas de escape y las diferencias significativas entre los cilindros individuales indican la formación de IDID.

II. CU (limpieza) Después de la fase DU se opera el motor con combustible con aditivos, sin limpieza previa de los inyectores. La adición de aditivo ocurre con 70 mg/kg de compuesto activo según el ejemplo 1 de acuerdo con la reivindicación:

- 45 Se midieron nuevamente en cada caso las temperaturas de gas de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") a las salidas

del cilindro después de 0 minutos (“θ 0”) y después de 5 minutos (“θ 5”). En el siguiente resumen se compilan los resultados de las mediciones de temperatura de gas de escape con los valores promedio (“Δ”) y las máximas desviaciones de Δ hacia abajo (“-“) y arriba (“+”) para los dos cursos de prueba:

θ 0	Z1: 28 °C	Z2: 27 °C	Z3: 27 °C	Z4: 26 °C
θ 5	Z1: 78 °C	Z2: 82 °C	Z3: 77 °C	Z4: 69 °C

5 Δ : 77 °C (-8 °C/+5 °C)

La desviación del valor promedio no es significativa; se eliminaron los IDID.

El compuesto según el ejemplo de acuerdo con la invención 1 (C12/14-NMe₃-(2-propilheptil)-oxalato) posee particular eficacia contra la formación de IDID. El compuesto muestra elevada eficacia tanto impidiendo la formación de sedimentos, como también eliminando los sedimentos existentes.

10 **Ejemplo 6 de aplicación: DW10 Na prueba de pérdida de potencia (conservación de la limpieza)**

Para investigar la eficacia de los compuestos de acuerdo con la invención contra la pérdida de potencia, causada por metales, como Na, K y otros (y no por Zn como se describió anteriormente), se usó una prueba de IDID en motores. Durante el transcurso, se mide el desempeño de acuerdo con CEC F-098-08.

Prueba	Aditivo	Potencia del motor antes de la prueba, [kW]	Potencia del motor después de la prueba, [kW]	Cambio de potencia en la prueba [%]
Conservación de la limpieza, 8 h	1 ppm Na + 20 ppm de ácido dodecenil succínico	97,8	91,9	-6,0
Conservación de la limpieza, 8 h	1 ppm Na + 20 ppm de ácido dodecenil succínico y 150 ppm de C12/14-NMe ₃ -(2-propil heptil)-oxalato	96,4	96,6	+0,2

15 Los compuestos de acuerdo con esta invención son eficaces contra sedimentos de otros metales diferentes a Zn en motores con inyección directa, como se muestra en la anterior prueba de pérdida de potencia por Na. Los compuestos impiden de manera eficaz pérdidas de potencia y pueden ser usados también para eliminar los sedimentos.

Se hace expresa referencia a la divulgación de los documentos aquí citados.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial del mismo que contiene un compuesto de nitrógeno cuaternizado, obtenida mediante purificación del producto de reacción,
- 5 como aditivo para combustibles en una proporción de 10 a 5.000 ppm en peso, referida a la cantidad total del combustible,
- en donde el producto de reacción es obtenido mediante
- a) reacción de un compuesto cuaternizable de nitrógeno, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino cuaternizable en un grupo amonio cuaternario,
- 10 en donde el agente de cuaternización es el alquiléster C₁-C₄ de un ácido policarboxílico alifático, cicloaromático o cicloalifático; y
- b) transesterificación o amidación de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a);
- 15 en donde
- la transesterificación ocurre mediante un alcohol elegido de entre
- mono- o polioles C₅-C₂₈, C₆-C₂₆, C₇-C₂₄, o C₈-C₂₄ saturados o insaturados lineales, ramificados o cíclicos alifáticos y polioles parcialmente esterificados con al menos un grupo hidroxilo libre, y
 - poliisobutilen alcoholes, obtenibles mediante hidroformilación y reducción de poliisobuteno, con masas moleculares de 150 a 5.000, determinadas mediante cromatografía de permeación en gel (solvente THF, estándar de poliestireno);
- 20 o en donde la transesterificación ocurre mediante reemplazo de un grupo metilo o etilo de la función éster del producto de cuaternización de la etapa a) por un radical hidrocarbilo con 5 a 50 átomos de C de un alcohol de cadena larga,
- 25 y en donde
- la amidación ocurre mediante una amina, elegida de entre
- mono- o poliaminas C₅-C₂₈, C₆-C₂₆, C₇-C₂₄, o C₈-C₂₄ primarias o secundarias alifáticas, saturadas o insaturadas, lineales, ramificadas o cíclicas alifáticas;
- y
- 30 - poliisobutilenaminas.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 como aditivo 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.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 como aditivo para gasolinas para disminuir los sedimentos en el sistema de admisión de un motor Otto.
- 35 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 como aditivo para combustible diésel para disminuir y/o impedir los sedimentos en los sistemas de inyección de combustible y/o la adherencia de válvulas en motores diésel de inyección directa.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto cuaternizable de nitrógeno es elegido de entre:
- 40 a) al menos una alquilamina de la siguiente fórmula general 3:
- $$R_a R_b R_c N \quad (3)$$
- en la que
- al menos uno de los radicales R_a, R_b y R_c representa un radical hidrocarbilo C₈-C₄₀ de cadena recta o ramificada, saturado o insaturado y el resto de radicales representan radicales hidrocarbilo C₁-C₆ iguales o
- 45 diferentes, de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados; o

en donde todos los radicales R_a , R_b y R_c representan radicales hidrocarbilo C_8 - C_{40} iguales o diferentes, de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados.

b) Al menos una amina sustituida con polialqueno, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable;

c) al menos una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable; y

5 d) al menos un producto de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno o de oxígeno y que adicionalmente contiene al menos un grupo amino cuaternizable; y

e) mezclas de ellos.

10 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agente de cuaternización es un compuesto de la fórmula general 2



en la que

R_1 y R_{1a} representan independientemente uno de otro un radical alquilo C_1 - C_4 y

15 A representa un enlace químico o un hidrocarbilo sustituido dado el caso una o varias veces, o representa un radical arileno o cicloalqueno mononuclear dado el caso sustituido.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la transesterificación según la etapa b) ocurre por reacción con al menos un mono- o poliol saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico alifático; o en donde

la amidación según la etapa b) ocurre por reacción con al menos una mono- o poliamina primaria o secundaria, saturada o insaturada lineal, ramificada o cíclica alifática.

20 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la amina cuaternizable es un compuesto de la fórmula 3, en la que al menos dos de los radicales R_a , R_b y R_c son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C_{10} - C_{20} de cadena recta o ramificada, y los radicales restantes representan alquilo C_1 - C_4 .

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de cuaternización es elegido de entre dialquil C_1 - C_4 ftalatos y dialquil C_1 - C_4 -oxalatos.

25 10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el combustible es elegido de entre combustibles diésel, combustibles de biodiésel, gasolinas y combustibles que contienen alcohol.

11. Compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición de una de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Procedimiento para la preparación de un compuesto cuaternizado de nitrógeno de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende

30 a) reacción de un compuesto cuaternizable de nitrógeno, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino en un grupo amonio cuaternario, en donde el agente de cuaternización es el alquiléster C_1 - C_4 de un ácido policarboxílico alifático, cicloaromático o cicloalifático; y

35 b) la transesterificación o la amidación de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a),

en donde

la transesterificación ocurre mediante un alcohol elegido de entre

- mono- o polioles C_5 - C_{28} , C_6 - C_{26} , C_7 - C_{24} , o C_8 - C_{24} saturados o insaturados lineales, ramificados o cíclicos alifáticos y polioles parcialmente esterificados con al menos un grupo hidroxilo libre, y

40 - poliisobutilen alcoholes, obtenibles mediante hidroformilación y reducción de poliisobuteno, con masas moleculares de 150 a 5.000, determinadas mediante cromatografía de permeación en gel (solvente THF, estándar de poliestireno);

45 o en donde la transesterificación ocurre mediante reemplazo de un grupo metilo o etilo de la función éster del producto de cuaternización de la etapa a), por un radical hidrocarbilo con 5 a 50 átomos de C de un alcohol de cadena larga,

y en donde

la amidación ocurre mediante una amina, elegida de entre

- mono- o poliaminas C₅-C₂₈, C₆-C₂₅, C₇-C₂₄, o C₈-C₂₄ primarias o secundarias alifáticas, saturadas o insaturadas, lineales, ramificadas o cíclicas alifáticas;

y

5 - poliisobutilenaminas.

13. Concentrado de aditivo que contiene en combinación con otros aditivos para combustibles diésel o gasolina, al menos un compuesto de nitrógeno cuaternizado de acuerdo con la definición de la reivindicación 11 o preparado de acuerdo con la reivindicación 12.

10 14. Composición combustible, que contiene en una fracción de 10 a 5.000 ppm en peso, referida a la cantidad total de combustible, de al menos un producto de reacción que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado o una fracción parcial del mismo que comprende un compuesto de nitrógeno cuaternizado obtenido mediante purificación del producto de reacción, en donde el producto de reacción es obtenible mediante

15 a) la reacción de un compuesto cuaternizable de nitrógeno, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable con un agente de cuaternización, que transforma el al menos un grupo amino en un grupo amonio cuaternario, en donde el agente de cuaternización es el alquiléster C₁-C₄ de un ácido policarboxílico alifático, cicloaromático o cicloalifático; y

b) la transesterificación o la amidación de los grupos éster remanentes del producto de cuaternización de la etapa a),

en donde

20 la transesterificación ocurre mediante un alcohol elegido de entre

- mono- o polioles C₅-C₂₈, C₆-C₂₆, C₇-C₂₄, o C₈-C₂₄ saturados o insaturados lineales, ramificados o cíclicos alifáticos y polioles parcialmente esterificados con al menos un grupo hidroxilo libre, y

25 - poliisobutilen alcoholes, obtenibles mediante hidroformilación y reducción de poliisobuteno, con masas moleculares de 150 a 5.000, determinadas mediante cromatografía de permeación en gel (solvente THF, estándar de poliestireno);

o en donde la transesterificación ocurre mediante reemplazo de un grupo metilo o etilo de la función éster del producto de cuaternización de la etapa a), por un radical hidrocarbilo con 5 a 50 átomos de C de un alcohol de cadena larga,

y en donde

30 la amidación ocurre mediante una amina, elegida de entre

- mono- o poliaminas C₅-C₂₈, C₆-C₂₆, C₇-C₂₄, o C₈-C₂₄ primarias o secundarias alifáticas, saturadas o insaturadas, lineales, ramificadas o cíclicas alifáticas;

y

- poliisobutilenaminas.

35 15. Composición combustible de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el compuesto cuaternizable de nitrógeno es elegido de entre

a) al menos una alquilamina de la anterior fórmula general 3

b) al menos una amina sustituida con polialqueno, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable;

c) al menos una amina sustituida con poliéter, que contiene al menos un grupo amino cuaternizable; y

40 d) al menos un producto de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto, que contiene un átomo de nitrógeno o de azufre y que adicionalmente contiene al menos un grupo amino cuaternizable;

y

e) mezclas de ellos.

45 16. Composición combustible de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 y 15, en la que el agente de cuaternización

es un compuesto de la anterior fórmula general 2.

17. Composición combustible de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 16,

en la que la transesterificación de acuerdo con la etapa b) ocurre mediante reacción con al menos un mono- o poliol saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico alifático;

5 o en donde

la amidación de acuerdo con la etapa b) ocurre mediante reacción con al menos una mono- o poliamina primaria o secundaria saturada o insaturada lineal, ramificada o cíclica alifática.

10 18. Composición combustible de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 17, en la que la amina cuaternizable terciaria es un compuesto de la fórmula 3, en la que al menos dos de los radicales R_a , R_b y R_c son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C_{10} - C_{20} de cadena recta o ramificada y el resto de los radicales representan alquilo C_1 - C_4 .

19. Composición combustible de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 18, en la que el agente de cuaternización es elegido de entre dialquilo C_1 - C_4 -ftalatos y dialquilo C_1 - C_4 -alquioxalatos.

Etapa	Duración (minutos)	Velocidad del motor (rpm) +/-20	Carga (%)	Torque (Nm) +/-5	Aumentar aire después de IC (°C) +/-3
1	2'	1750	(20)	62	45
2	7'	3000	(60)	173	50
3	2'	1750	(20)	62	45
4	7'	3500	(80)	212	50
5	2'	1750	(20)	62	45
6	10'	4000	100	*	50
7	2'	1250	(10)	25	43**
8	7'	3000	100	*	50
9	2'	1250	(10)	25	43**
10	10'	2000	100	*	50
11	2'	1250	(10)	25	43**
12	7'	4000	100	*	50
	Σ = 1 hora				

* para el rango esperado vea el apéndice 06.5

** solo objetivo

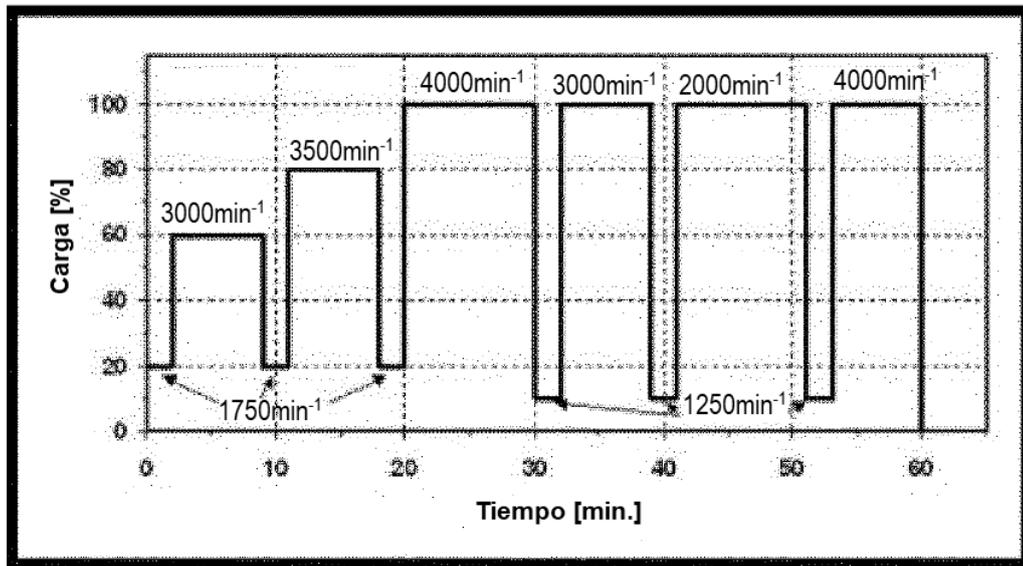


Fig.1