

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 524**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10	(2006.01)	C10L 1/2383	(2006.01)
C10L 10/06	(2006.01)	C10L 1/2387	(2006.01)
C10L 1/12	(2006.01)	C10L 10/04	(2006.01)
C10L 1/222	(2006.01)		
C10L 1/238	(2006.01)		
B01J 13/00	(2006.01)		
C10L 10/18	(2006.01)		
C10L 1/16	(2006.01)		
C10L 1/188	(2006.01)		
C10L 1/198	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 18158906 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3348626**

54 Título: **Utilización de una composición de aditivo carburante basada en una dispersión de partículas de hierro y de un detergente**

30 Prioridad:

22.12.2010 FR 1061065

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

17.03.2020

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (50.0%)
25 rue de Clichy
75009 Paris, FR y
THE LUBRIZOL CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**D'ALENCON, LAURIANE;
LALLEMAND, MICHAEL;
HARLE, VIRGINIE;
MORETON, DAVID J.;
MACDUFF, MALCOLM G.J. y
PUDLARZ, MAGALI**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 748 524 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

Utilización de una composición de aditivo carburante basada en una dispersión de partículas de hierro y de un detergente

5

[0001] La presente invención se refiere a la asociación de una dispersión orgánica de partículas de hierro y de un detergente en el seno de una composición particularmente útil como aditivo carburante para motores de combustión interna.

10 **[0002]** Durante la combustión del carburante, en concreto del gasóleo, en un motor, los productos carbonados tienen tendencia a formar partículas carbonadas, que en adelante serán denominadas en la descripción como «hollín», que se sabe que son nocivas tanto para el medio ambiente como para la salud. Desde hace mucho tiempo se buscan técnicas que permitan reducir la emisión de ese hollín.

15 **[0003]** Una solución satisfactoria consiste en introducir en la línea de escape un filtro de partículas (FDP en adelante en el texto) que bloqueará el hollín en sus canales para dejar escapar un gas libre de hollín. Cuando se alcanza una cierta cantidad de hollín acumulado en el FDP, el hollín se quema para liberar los canales del FDP. Esta etapa de regeneración del FDP se hace habitualmente a temperaturas superiores a la temperatura del gas durante una marcha normal del motor, el hollín suele quemarse en el aire a temperaturas superiores a 650 °C.

20

[0004] Para ayudar a la regeneración del FDP, generalmente se utiliza un catalizador cuyo objetivo es facilitar la oxidación del hollín directamente o indirectamente. Por facilitar la oxidación del hollín se entiende el hecho de permitir su oxidación a más baja temperatura de forma que esta temperatura se alcance más frecuentemente durante una marcha normal del motor. Así una parte del hollín puede quemarse de forma continua durante el funcionamiento del

25

[0005] El catalizador también permite bajar la temperatura requerida para regenerar el FDP para que la temperatura de regeneración sea inferior a la temperatura de combustión del hollín sin la presencia de dicho catalizador. El catalizador también permite acelerar la velocidad de oxidación del hollín, lo que permite reducir la

30

[0006] La utilización de un aditivo de ayuda a la regeneración del FDP, vectorizado por el carburante que alimenta el motor o incluso Fuel Borne Catalyst (FBC), ha demostrado que responde a numerosos criterios porque permite regenerar el FDP más rápidamente y a más baja temperatura que la tecnología competidora llamada *Catalysed Soot Filter* (CSF, en la que el catalizador se inmoviliza en el FDP), lo que contribuye a reducir el consumo de carburante para la regeneración del FDP (y reducir así las emisiones de CO₂).

35

[0007] Las nuevas tecnologías de motores, como los motores diésel con sistema common-rail e inyección directa de alta presión de carburante, tienen buenas prestaciones pero sin embargo son sensibles a la calidad del carburante. En concreto se sabe que se pueden formar depósitos particularmente en los inyectores de los motores diésel durante su funcionamiento. La cantidad de depósito y su velocidad de formación dependen de la calidad del carburante utilizado en el motor pero también de la naturaleza de los aditivos carburantes presentes en este.

40

[0008] Aquí se entiende por «aditivo carburante» cualquier aditivo que permita la mejora de la distribución del carburante en el motor y/o la mejora del rendimiento del funcionamiento del motor y/o la mejora de la estabilidad del funcionamiento del motor en el tiempo. Los carburantes que contienen componentes inestables, como los ésteres metílicos de ácidos grasos generalmente presentes en los biocarburantes, tienen tendencia a formar más depósitos que los carburantes minerales que no los contienen.

45

50 **[0009]** Además, la presencia de ciertos metales en los carburantes como el cobre o el zinc puede llevar a cantidades de depósito mayores y así a niveles de obstrucción de los inyectores exacerbados. Los metales presentes en los carburantes provienen de diferentes orígenes como del carburante y de la red distribución del carburante o de cualquier otra contaminación. Los metales pueden así introducirse deliberadamente en el carburante como en el caso de los aditivos metálicos de ayuda a la regeneración del FDP. Incluso si esos aditivos son beneficiosos para la

55

[0010] Los depósitos pueden conducir a una pérdida de potencia del motor y eventualmente pueden hasta estropear el motor. Estos depósitos también pueden degradar la calidad de la combustión en los cilindros y conducir a un aumento de las emisiones contaminantes y del consumo de carburante del motor. Se sabe que los aditivos detergentes reducen o eliminan la formación de depósito en los inyectores.

60

[0011] Entre los aditivos carburantes de ayuda a la regeneración del FDP, las dispersiones de tierras raras, en concreto a base de cerio y/o de hierro son conocidas por ser eficaces para la regeneración del FDP y contribuyen a la

65

en el carburante en el que se introducen, una estabilidad elevada en el tiempo y una actividad catalítica suficiente con una concentración relativamente poco elevada.

5 **[0012]** Las dispersiones conocidas a día de hoy no siempre cumplen todos esos criterios. Por ejemplo pueden presentar una buena dispersabilidad pero no una estabilidad suficiente, en concreto cuando se introducen en los carburantes que contienen ésteres metílicos de ácidos grasos u otro carburante de origen vegetal fácilmente oxidable. Estas dispersiones pueden ser suficientemente estables pero presentar una actividad catalítica con concentraciones de metal demasiado elevadas para que sean económicamente interesantes. Además, como se ha indicado anteriormente, todas estas dispersiones deben tener un impacto limitado en el funcionamiento de los inyectores
10 carburantes, en concreto conducir a una obstrucción limitada de estos, incluso en presencia de un carburante que contenga biocarburante o incluso un carburante que contenga metales. Además, la presencia de un FBC en el carburante puede conducir a reducir la resistencia del carburante en la oxidación, en concreto cuando contiene biocarburantes.

15 **[0013]** El documento WO2008/116552 A1 describe la utilización de una composición que comprende una dispersión como aditivo de carburante para motores de combustión interna para ayudar a la regeneración de un FDP, comprendiendo dicha dispersión: unos objetos sólidos dispersos en la fase orgánica, en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada.

20 **[0014]** El documento WO2009/140190 A1 describe unas dispersiones que contienen una sal cuaternaria y unas composiciones de carburante que contienen estas dispersiones; estas dispersiones mejoran el rendimiento de motores, quemadores y cualquier otro sistema que utilice un carburante, al permitir el control de depósitos, la mejora de la combustión y el control de los desechos o de la contaminación generados por la combustión del carburante.

25 **[0015]** Por tanto, se busca proporcionar composiciones que comprendan un aditivo de ayuda a la regeneración del FDP con una buena estabilidad y que conduzcan a una obstrucción débil de los inyectores y a una reducción limitada de la resistencia a la oxidación del carburante, en concreto en presencia de biocarburante.

30 **[0016]** Se busca preferentemente proporcionar composiciones que comprendan un aditivo que presente una actividad catalítica suficiente en una concentración relativamente poco elevada.

[0017] Un objetivo de la invención es proporcionar una composición bien adaptada a este tipo de utilización.

35 **[0018]** Con este objetivo, la invención propone una composición que contiene un aditivo de ayuda a la regeneración del FDP en forma de una dispersión orgánica de partículas de hierro en forma cristalizada y de un detergente que comprende una sal de amonio cuaternario.

[0019] La dispersión comprende unas partículas de un compuesto del hierro en forma cristalizada de tamaño pequeño y al menos un agente anfífilo.

40 **[0020]** En ciertos casos, el detergente puede incluir además un detergente oxigenado.

[0021] La invención proporciona asimismo un carburante aditivado que comprende un carburante y la composición anteriormente descrita.

45 **[0022]** Más precisamente, la invención se refiere a una composición que comprende una dispersión y un detergente que comprende una sal de amonio cuaternario, en la que dicha dispersión comprende:

- una fase orgánica;

50 - al menos un agente anfífilo; y

- unos objetos sólidos dispersados en la fase orgánica, en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales que dichas partículas presentan un tamaño medio \bar{D}_{DRX} menor o igual a 12 nm medido por difracción de rayos X (DRX).

55 La dispersión orgánica

[0023] La dispersión de la composición según la invención puede prepararse según un procedimiento que consta de las etapas siguientes:

60 a) puesta en contacto, en fase acuosa, de una base y de una mezcla que comprende una sal de Fe(II) y una sal de Fe(III) según una relación molar Fe(II)/Fe(III) comprendida de 0,45 a 0,55, preferentemente aproximadamente igual a 0,5, ventajosamente igual a 0,5, manteniendo el pH de la fase acuosa a un valor de pH superior a 8, a través de lo cual se obtiene un precipitado; y

65 b) puesta en contacto de un precipitado así obtenido, eventualmente separado de la fase acuosa, con una fase orgánica, en presencia de un agente anfífilo, a través de lo cual se obtiene la dispersión en fase orgánica.

- 5 **[0024]** Los objetos sólidos dispersados en las dispersiones de la invención son unas partículas sólidas individualizadas o unos agregados de tales partículas. Dichas partículas pueden, además, eventualmente contener unas cantidades residuales de iones ligados o adsorbidos tales como por ejemplo unos iones de sodio o unos iones de amonio.
- 10 **[0025]** La dispersión de la composición de la invención presenta la ventaja de ser muy estable. Las partículas de la dispersión de la invención no sedimentan, y las dispersiones no decantan, incluso después de varios meses. Además, puede presentar una buena compatibilidad con los carburantes de tipo gasóleo, en concreto a base de biocarburantes.
- [0026]** Según una variante preferida, puede presentar además una actividad catalítica elevada.
- 15 **[0027]** La dispersión de la composición de la invención es una dispersión en fase orgánica.
- [0028]** A estos efectos, muy a menudo, la fase orgánica está constituida por al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % en masa de un solvente orgánico o de una mezcla de solventes orgánicos, respecto de la masa total de la fase orgánica.
- 20 **[0029]** La fase orgánica está eventualmente constituida únicamente por un solvente orgánico o una mezcla de solventes orgánicos.
- [0030]** Esta fase orgánica se elige en concreto en función de la utilización de la dispersión.
- 25 **[0031]** A título de ejemplo de fase orgánica, se pueden citar los hidrocarburos alifáticos como el hexano, el heptano, el octano, el nonano, los hidrocarburos cicloalifáticos tales como el ciclohexano, el ciclopentano, el cicloheptano, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el etilbenceno, los xilenos, los naftenos líquidos. Convienen igualmente las fracciones de petróleo del tipo Isopar o Solvesso (marca registrada por la Sociedad EXXON), en concreto Isopar L o Solvesso 100 que contienen esencialmente una mezcla de metiletil- y trimetil-
30 benceno, el Solvesso 150 que contiene una mezcla de alquilbencenos en particular de dimetilbenceno y de tetrametilbenceno. La fase orgánica también puede estar constituida por una fracción de petróleo.
- [0032]** Para la fase orgánica también se pueden utilizar hidrocarburos clorados polares como el cloro- o el dicloro-benceno, el clorotolueno. Los éteres así como las cetonas alifáticas y cicloalifáticas como por ejemplo el éter de diisopropilo, el éter de dibutilo, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, el óxido de mesitilo, pueden considerarse.
- 35 **[0033]** También pueden considerarse los solventes polares a base de alcohol como el 2-etilhexanol.
- [0034]** La fase orgánica puede ser ventajosamente a base de un hidrocarburo apolar en concreto como los
40 hidrocarburos alifáticos.
- [0035]** Se pueden citar en esta categoría preferida las fracciones de petróleo del tipo Isopar, que contienen esencialmente hidrocarburos isoparafínicos y parafínicos en C-11 y C-12.
- 45 **[0036]** La dispersión según la invención incluye al menos un agente anfífilo.
- [0037]** Este agente anfífilo tiene como efecto estabilizar la dispersión de partículas. También sirve igualmente de agente de transferencia de fase durante la preparación de las dispersiones (entre la fase acuosa y la fase orgánica).
- 50 **[0038]** Preferentemente, el agente anfífilo es un ácido carboxílico que incluye generalmente de 10 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 25 átomos de carbono.
- [0039]** Este ácido puede ser lineal o ramificado. Se puede elegir entre los ácidos arílicos, alifáticos o arilalifáticos, que tengan eventualmente otras funciones a condición de que estas funciones sean estables en los
55 medios en los que se desea utilizar las dispersiones según la presente invención.
- [0040]** Así, se pueden usar por ejemplo ácidos carboxílicos alifáticos, ya sean naturales o sintéticos. Por supuesto, también es posible utilizar ácidos mezclados.
- 60 **[0041]** A título de ejemplo, se pueden citar los ácidos grasos de talloil, de aceite de soja, de sebo, de aceite de lino, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido esteárico y sus isómeros, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido dodecilbenceno sulfónico, el ácido etil-2-hexanoico, el ácido náftico, el ácido hexoico.
- [0042]** A modo de agente anfífilo preferido, se puede citar el ácido esteárico y sus isómeros como por ejemplo
65 una mezcla de ácidos o de productos que contienen distribuciones en longitud de cadena como la Prisorina 3501 de

Croda.

[0043] Este agente anfífilo puede asimismo estar compuesto por uno o varios poliácidos como los ácidos succínicos sustituidos por grupos polibutenilo. Estos poliácidos pueden utilizarse solos o en combinación con uno o 5 varios ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 10 y 20 átomos de carbono de media.

[0044] A título de ejemplo, se puede citar la mezcla de ácido oleico con uno o varios ácidos succínicos sustituidos por unos grupos polibutenilo, en los que los grupos polibutenilo tienen un peso molecular medio (medido por cromatografía en fase gaseosa) comprendido entre 500 y 1300 y más particularmente entre 700 y 1000 g.mol⁻¹. 10

[0045] Según una característica de la invención, las partículas de la dispersión de la invención se basan en un compuesto de hierro en forma cristalizada.

[0046] Esta forma cristalizada, que puede obtenerse mediante la realización de las etapas del procedimiento 15 antes mencionado, puede observarse en concreto mediante la técnica de difracción de los rayos X (DRX) que muestra unos picos característicos de al menos una estructura cristalizada definida del hierro.

[0047] Los objetos sólidos de la dispersión de la invención están en forma de partículas o de agregados de partículas, de un compuesto de hierro cuya composición corresponde esencialmente a un óxido de hierro en forma 20 cristalizada.

[0048] Las formas cristalizadas del óxido de hierro que constituyen las partículas según la invención son típicamente los óxidos de Fe(III) de tipo maghemita (γ -Fe₂O₃) y/o unos óxidos de Fe(II) y de Fe(III) de tipo magnetita (Fe₃O₄). 25

[0049] El procedimiento anterior generalmente permite obtener partículas a base de óxido de Fe(III) de tipo maghemita y/o de óxido de Fe(II) y Fe(III) de tipo magnetita, la magnetita puede oxidarse después en óxido de Fe(III) de tipo maghemita por ejemplo al entrar en contacto con el oxígeno.

[0050] De preferencia, las partículas de tamaño superior o igual a 4 nm en la dispersión están, al menos el 90 % de ellas, en forma de un compuesto del hierro en forma cristalizada, ventajosamente al menos el 95 %, preferentemente al menos el 99 %. 30

[0051] Según otra característica de la invención, el tamaño medio \bar{D}_{DRX} medido por DRX de las partículas de la dispersión es inferior o igual a 12 nm. 35

[0052] De preferencia, el tamaño medio \bar{D}_{DRX} medido por DRX de las partículas de la dispersión es inferior o igual a 8 nm, de preferencia inferior o igual a 7 nm, preferentemente inferior o igual a 6 nm y ventajosamente inferior o igual a 5 nm. 40

[0053] Generalmente este tamaño es de al menos 4 nm.

[0054] El carácter cristalizado de las partículas según la invención puede verse particularmente mediante análisis de DRX. El diagrama de DRX permite definir dos características de estas partículas: 45

- la naturaleza de la fase cristalina: la posición de los picos de difracción medidos así como su intensidad relativa son características de la fase magnetita o maghemita, correspondiendo la fase cristalina entonces a la ficha ICDD 01-088-0315; y

- el tamaño medio \bar{D}_{DRX} de cristalitas (o dominios cristalizados): este tamaño se calcula a partir del ancho a media 50 altura del pico de difracción del plano cristalográfico (440) de la maghemita/magnetita:

$$\bar{D}_{DRX} = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta}$$

con:

55

λ : longitud de onda = 1,54 Å,

k: factor de forma igual a 0,89,

H: ancho total a media altura de la línea considerada, expresada en grados,

s: ancho instrumental en el ángulo θ determinado por el análisis de LaB₆ = 0,072°,

60 θ ángulo de difracción (en radianes) del pico de difracción (440) de la magnetita y/o maghemita = 0,547 rad.

[0055] El análisis DRX puede realizarse por ejemplo en un aparato comercial de tipo X'Pert PRO MPD PANalytical compuesto en concreto de un goniómetro θ - θ que permita la caracterización de muestras líquidas. La muestra se mantiene horizontal durante la adquisición y la fuente y el detector son los que se desplazan.

5

[0056] Esta instalación es pilotada por el programa X'Pert Datacollector que proporciona el fabricante y la explotación de los diagramas de difracción obtenidos puede realizarse con ayuda del programa X'Pert HighScore Plus versión 2.0 o superior (proveedor PANalytical).

10 **[0057]** Según otra característica de la invención, es preferible que la mayoría de las partículas, a saber al menos un 80 % en número, que presenta un tamaño D_{MET} inferior o igual a 12 nm, más particularmente inferior o igual a 8 nm, de preferencia inferior o igual a 7 nm, preferentemente inferior o igual a 6 nm.

15 **[0058]** Típicamente, al menos el 90 % y más particularmente al menos el 95 % de las partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a los valores antes mencionados.

[0059] Este tamaño D_{MET} puede verse mediante análisis de la dispersión por microscopía electrónica de transmisión (MET), utilizada en un modo de detección por imagen que permita visualizar con gran aumento las partículas y medir su tamaño.

20

[0060] De forma preferida y para una mejor precisión de la medición del tamaño de las partículas, se puede proceder según el siguiente protocolo.

25 **[0061]** La dispersión según la invención se ha diluido previamente con su solvente de forma que alcance un contenido másico de hierro del 0,035 % aproximadamente. La dispersión así diluida se coloca entonces en una rejilla de observación (como una membrana de polímero carbonado soportada en una rejilla de cobre), y el solvente se evapora.

30 **[0062]** Se puede utilizar por ejemplo un microscopio electrónico de transmisión que dé acceso a aumentos que vayan hasta 800.000, la tensión de aceleración elegida preferentemente es igual a 120 kV.

35 **[0063]** El principio del procedimiento consiste en examinar con microscopio diferentes regiones (aproximadamente 10) y en medir las dimensiones de 250 partículas, considerando esas partículas como partículas esféricas. Una partícula se considera como identificable cuando al menos se puede definir la mitad de su perímetro. El tamaño D_{MET} corresponde entonces al diámetro del círculo que reproduce correctamente la circunferencia de la partícula. La identificación de las partículas explotables puede hacerse con la ayuda de un programa como: ImageJ, Adobe Photoshop o Analysis.

40 **[0064]** Se deduce un reparto granulométrico acumulado de las partículas que se reagrupa en 40 clases granulométricas que van de 0 a 20 nm, siendo la longitud de cada clase de 0,5 nm. El número de partículas en cada clase o para cada D_{MET} es el dato de base para representar el reparto granulométrico diferencial en número.

[0065] Además, las partículas de la dispersión de la invención presentan de preferencia una granulometría fina tal como se observa por MET.

45

[0066] Poseen un diámetro medio Φ_{50} comprendido de preferencia entre 3 nm y 12 nm, más particularmente entre 4 nm y 10 nm.

50 **[0067]** El diámetro medio en número Φ_{50} es el diámetro como el del 50 % de las partículas contadas en las imágenes de MET que tienen un diámetro más pequeño que este valor, y el 50 % de las partículas contadas tienen un diámetro mayor que este valor.

[0068] Las partículas según la invención presentan de preferencia un índice de polidispersidad P_n comprendido de 0,1 a 0,5.

55

[0069] Este índice de polidispersidad P_n se calcula a partir del reparto granulométrico en número determinado por MET según la siguiente fórmula:

$$P_n = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{2 \cdot \Phi_{50}}$$

60

siendo Φ_{16} el diámetro para el que el 16 % de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor, y siendo el Φ_{84} el diámetro para el que el 84 % de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor.

[0070] Las partículas según la invención que cumplen este criterio presentan una buena monodispersidad.

[0071] El estado de dispersión de los objetos sólidos puede caracterizarse por la difusión dinámica de la luz (DDL), incluso llamada difusión cuasi-elástica de la luz (DQEL), o incluso espectroscopia de correlación de fotones.
5 Esta técnica permite medir un diámetro hidrodinámico D_h de los objetos sólidos cuyo valor está fuertemente afectado por la presencia de agregados de partículas.

[0072] Según una característica preferente de la invención, los objetos sólidos de la invención presentan un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 50 nm, de preferencia inferior o igual a 30 nm, preferentemente inferior o
10 igual a 20 nm, ventajosamente inferior o igual a 16 nm, medido por difusión dinámica de la luz (DDL).

[0073] El diámetro hidrodinámico D_h de los objetos sólidos de una dispersión según la invención puede medirse sobre la dispersión de la invención, tras la dilución de esta por su solvente de forma que alcance una concentración de hierro comprendida de 1 a 4 g.L⁻¹.
15

[0074] Se puede utilizar un aparato de difusión de luz de tipo ALV CGS 3 (Malvern) dotado de un correlador ALV serie 5000 y del programa ALV Correlator V3.0 o superior. Este aparato utiliza el procedimiento de tratamiento de datos llamado de los «acumuladores de Koppel», lo que permite acceder al valor del diámetro hidrodinámico D_h .

[0075] Es importante hacer la medición a la temperatura (típicamente a 25° C) correspondiente a los valores de viscosidad y de índice de refracción utilizados para el solvente en el cálculo del diámetro hidrodinámico y utilizar un ángulo de medición fijado, típicamente a 90°.
20

[0076] También se recomienda efectuar las preparaciones de la dilución así como las manipulaciones bajo una campana de flujo laminar para evitar que las pruebas se contaminen con polvo y falsear la medición.
25

[0077] Se considera que los datos experimentales se validan si la intensidad difundida es estable y si la función de autocorrelación está desprovista de anomalías.

[0078] Por último, la intensidad difundida debe estar comprendida en los límites definidos para cada aparato.
30

[0079] Esta característica preferida de los objetos de la dispersión aumenta su estabilidad. El carácter individualizado de las partículas aumenta igualmente la superficie global de contacto disponible entre estas y el hollín y contribuye así a la mejora de la actividad catalítica de la dispersión según la invención.
35

[0080] Las dispersiones según la invención pueden comprender además, en la fase orgánica, partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa, en particular partículas cuyo tamaño es superior o igual a 4 nm.

[0081] El carácter amorfo de un compuesto de hierro puede demostrarse mediante análisis DRX de este compuesto, cuando no se observa ningún pico característico de ninguna fase cristalina de hierro.
40

[0082] De preferencia, las partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa representan como máximo el 75 % en número de la cantidad total de partículas de hierro de la dispersión.

[0083] Para unas partículas de tamaño superior o igual a 4 nm, las partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa representan como máximo el 50 % en número de la cantidad total de partículas de hierro de tamaño superior o igual a 4 nm, y de forma preferida como máximo el 40 % en número.
45

[0084] Según un modo particular de la invención, los objetos sólidos dispersados en la dispersión (DSP1) de la composición según la invención están en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales como:
50

- dichas partículas presentan un tamaño medio \bar{D}_{DRX} inferior o igual a 7 nm medido por difracción de los rayos X (DRX);
y

55 - al menos el 80 % en número de dichas partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 7 nm medido por microscopía electrónica de transmisión (MET).

[0085] Los objetos sólidos de esta dispersión (DSP1) pueden presentar de preferencia un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 30 nm medido por difusión dinámica de la luz (DDL).
60

[0086] Según otro modo particular de la invención, la fase orgánica de la dispersión (DSP2) de la composición según la invención es una fase orgánica apolar y los objetos sólidos dispersados en la dispersión de la composición según la invención están en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales como:
65

- dichos objetos sólidos presentan un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 30 nm, medido por difusión dinámica de la luz (DDL);

- dichas partículas presentan un tamaño medio \bar{D}_{DRX} inferior o igual a 7 nm medido por difracción de los rayos X (DRX);
y

5 - al menos el 80 % en número de dichas partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 7 nm medido por microscopía electrónica de transmisión (MET).

[0087] Los valores preferenciales o más particulares de los parámetros \bar{D}_{DRX} , D_h , D_{MET} así como del diámetro Φ_{50} y del índice P_n dados anteriormente se aplican aquí también para las dispersiones DSP 1 y DSP 2 en la medida
10 en que estos valores también verifiquen los límites dados anteriormente en la declaración de las características de DSP 1 y DSP 2.

[0088] Las dispersiones según la invención presentan una concentración másica de compuesto de hierro que puede ser de al menos el 2 %, más particularmente de al menos el 5 %, siendo esta concentración expresada en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión.
15

[0089] Esta concentración puede generalmente ir hasta el 20 %.

[0090] El contenido en hierro puede determinarse mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia como la medición por espectroscopia de fluorescencia X aplicada directamente a la dispersión según la invención.
20

[0091] La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de las dispersiones según la invención.
25

[0092] En la etapa a) del procedimiento, se pone en contacto una base y una mezcla que comprende una sal de Fe(II) y una sal de Fe(III), según una relación molar de Fe(II)/Fe(III) comprendida de 0,45 a 0,55, preferentemente aproximadamente igual a 0,5, ventajosamente igual a 0,5, en una fase acuosa, típicamente una solución acuosa de la base y de las sales de hierro.
30

[0093] Como base, se pueden utilizar en concreto compuestos de tipo hidróxido. Se pueden citar los hidróxidos alcalinos o de alcalinotérreos y el amoníaco. También se pueden utilizar las aminas secundarias, terciarias o cuaternarias.
35

[0094] Como sal de hierro se puede utilizar cualquier sal soluble en agua. A modo de sal de Fe(II), se puede mencionar el cloruro ferroso $FeCl_2$. A modo de sal de Fe(III), se puede mencionar el nitrato férrico $Fe(NO_3)_3$.

[0095] Durante la etapa a), la reacción que tiene lugar entre la sal de Fe(II), la sal de Fe(III) y la base se hace generalmente en condiciones tales que el pH de la mezcla reaccional formada sigue siendo superior o igual a 8 durante la puesta en contacto de las sales de hierro y de la base en el medio reaccional.
40

[0096] De preferencia, durante la etapa a), el pH de la mezcla reaccional se mantiene a un valor superior o igual a 8. Este valor de pH está típicamente comprendido entre 9 y 13.

[0097] La puesta en contacto de las sales de hierro y la base en fase acuosa puede hacerse por introducción de una solución de las sales de hierro en una solución que contenga la base, cuyo pH es de al menos 8. También se pueden introducir las sales de hierro y la base en una solución que contenga sales, a una concentración típicamente inferior o igual a $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, como por ejemplo nitrato de sodio y cuyo pH esté preferentemente ajustado a un valor superior o igual a 8. Es posible realizar la puesta en contacto en continuo, la condición de pH se realiza regulando los débitos respectivos de la solución de las sales de hierro y la solución que contiene la base.
50

[0098] Es posible, según una realización preferido de la invención, trabajar en condiciones tales que durante la reacción entre las sales de hierro y la base se mantenga constante el pH de la base acuosa. Por mantenimiento constante del pH se entiende una variación del pH de $\pm 0,2$ unidad de pH con respecto al valor fijado. Dichas condiciones pueden obtenerse añadiendo durante la reacción entre las sales de hierro y la base, por ejemplo durante la introducción de la solución de las sales de hierro en la solución de la base, una cantidad adicional de base en la fase acuosa.
55

[0099] En el marco de la presente invención, los inventores han observado que el tamaño de las partículas puede modularse en función del pH en el que se mantiene la fase acuosa. Típicamente, y sin querer vincularse a una teoría particular, el tamaño de las partículas es más débil cuando el pH de la fase acuosa aumenta.
60

[0100] La reacción de la etapa a) se efectúa generalmente a temperatura ambiente. Esta reacción puede realizarse ventajosamente en atmósfera de aire o de nitrógeno o de una mezcla de nitrógeno-aire.
65

- [0101]** Tras la reacción de la etapa a), se obtiene un precipitado. Eventualmente es posible someter a una maduración el precipitado manteniéndolo durante un cierto tiempo, por ejemplo unas horas, en la fase acuosa.
- [0102]** Según una primera variante ventajosa del procedimiento según la invención, el precipitado no se separa de la fase acuosa tras la etapa a) y se deja en suspensión en la fase acuosa de la reacción de la etapa a).
- [0103]** Según otra variante del procedimiento según la invención, el procedimiento consta, tras la etapa a) y antes de la etapa b), de una etapa a) de separación del precipitado formado tras la etapa a) de la fase acuosa.
- 10 **[0104]** Esta etapa a) de separación se efectúa mediante cualquier medio conocido.
- [0105]** El precipitado separado puede lavarse a continuación con agua, por ejemplo. De preferencia, el precipitado no se somete a ninguna etapa de secado o de liofilización o cualquier operación de este tipo.
- 15 **[0106]** El precipitado puede eventualmente volver a ponerse en suspensión en una segunda fase acuosa.
- [0107]** Para obtener una dispersión en fase orgánica, durante la etapa b), se pone en contacto el precipitado obtenido tras la etapa a), ya esté separado de la fase acuosa o no, con la fase orgánica en la que se desea obtener la dispersión.
- 20 **[0108]** Esta fase orgánica es del tipo de la que se ha descrito más arriba.
- [0109]** La puesta en contacto de la etapa b) se hace en presencia del agente anfífilo mencionado previamente, eventualmente tras la neutralización de la suspensión obtenida tras la etapa a).
- 25 **[0110]** Preferentemente, la relación molar entre el número de moles de agente anfífilo y el número de moles de hierro está comprendida de 0,2 a 1, preferentemente comprendida de 0,2 a 0,8.
- [0111]** La cantidad de fase orgánica que hay que incorporar se ajusta de forma que se obtenga una concentración de óxido como la mencionada más arriba.
- 30 **[0112]** El orden de introducción durante la etapa b) de los diferentes elementos de la dispersión es indiferente.
- [0113]** El precipitado obtenido, el agente anfífilo y la fase orgánica pueden ponerse en contacto simultáneamente.
- 35 **[0114]** También es posible hacer el pre-mezclado del agente anfífilo y de la fase orgánica.
- [0115]** La puesta en contacto entre el precipitado y la fase orgánica puede hacerse en un reactor que esté en una atmósfera de aire, de nitrógeno o una mezcla de aire-nitrógeno.
- 40 **[0116]** Aunque la puesta en contacto entre el precipitado y la fase orgánica pueda hacerse a temperatura ambiente, 20 °C aproximadamente, es preferible operar a una temperatura elegida en un intervalo que vaya de 30 °C a 150 °C, ventajosamente entre 40 °C y 100 °C.
- 45 **[0117]** En ciertos casos, en razón de la volatilidad de la fase orgánica, se pueden condensar los vapores por refrigeración a una temperatura inferior a su punto de ebullición.
- [0118]** La mezcla reaccional resultante del precipitado, de la fase orgánica y del agente anfífilo se mantiene en agitación durante toda la duración del calentamiento.
- 50 **[0119]** En el caso de la primera variante en la que el precipitado no se ha separado de la fase acuosa tras la etapa a), cuando se para el calentamiento, se percibe la presencia de dos nuevas fases: una fase orgánica que contiene la dispersión de partículas y una fase acuosa residual. Se separa a continuación la fase orgánica que contiene la dispersión de partículas y la fase acuosa residual según las técnicas clásicas de separación, como por ejemplo el decantado o el centrifugado.
- 55 **[0120]** Sea cual sea la variante del procedimiento, de conformidad con la presente invención, se obtienen tras la etapa b) unas dispersiones orgánicas que presentan las características antes mencionadas.
- 60 **[0121]** Las dispersiones que comprenden además partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa se pueden obtener por mezclado de una primera dispersión de partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa en una fase orgánica con una segunda dispersión de partículas de un compuesto de hierro en forma cristalizada, siendo esta segunda dispersión del tipo según el primer modo de realización de la invención.
- 65

[0122] Se puede utilizar como primera dispersión de partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa las descritas en el documento WO 2003/053560 por ejemplo.

[0123] Se mezclan de preferencia unas dispersiones cuyas fases orgánicas son idénticas.

5

Detergente a base de sal de amonio cuaternario

[0124] La composición de la presente invención comprende una composición detergente que comprende una sal de amonio cuaternario.

10

[0125] La sal de amonio cuaternario puede ser el producto de reacción:

(i) de al menos un compuesto que puede comprender:

- 15 (a) el producto de condensación de un agente de acilación con sustitución hidrocarbonado y un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensar el agente de acilación, teniendo el producto de condensación al menos una función de amina terciaria;
- (b) una amina con sustitución polialceno que tiene al menos una función de amina terciaria; y
- 20 (c) un producto de reacción de Mannich que consta al menos de una función de amina terciaria, estando el producto de reacción de Mannich derivado de un fenol con sustitución hidrocarbonada, un aldehído y una amina; y

(ii) un agente de cuaternización apropiado para convertir la función de amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.

25 **[0126]** El agente de cuaternización puede comprender unos sulfatos de dialquilo, los halogenuros de bencilo, los carbonatos con sustitución hidrocarbonada; los epóxidos con sustitución hidrocarbonada en combinación con un ácido o mezclas de estos.

30 **[0127]** Los compuestos de los constituyentes (i)(a), (i)(b) e (i)(c), descritos con más detalle a continuación, contienen al menos una función de amina terciaria y cubren los compuestos que pueden ser alquilados para contener al menos una función de amina terciaria después de un paso de alquilación.

[0128] Unos ejemplos de la sal de amonio cuaternario y unos procedimientos para su preparación se describen en las patentes de EE.UU. 4 253 980, 3 778 371, 4 171 959, 4 326 973, 4 338 206 y 5 254 138.

35

[0129] Las sales de amonio cuaternario pueden prepararse en presencia de un solvente, que puede eliminarse o no una vez completada la reacción. Como solventes adecuados, se pueden citar, pero sin limitación, aceite diluyente, nafta de petróleo y ciertos alcoholes.

40 **[0130]** En un modo de realización, estos alcoholes contienen al menos 2 átomos de carbono, y en otros modos de realización al menos 4, al menos 6 o al menos 8 átomos de carbono.

[0131] En otro modo de realización, el solvente de la presente invención contiene 2 a 20 átomos de carbono, 4 a 16 átomos de carbono, 6 a 12 átomos de carbono, 8 a 10 átomos de carbono, o solo 8 átomos de carbono. Estos

45 alcoholes normalmente llevan un sustituyente 2-alquilo C1-4, a saber, metilo, etilo o cualquier isómero de propilo o de butilo. Como ejemplos de alcoholes apropiados, se pueden citar el 2-metilheptanol, 2-metildecanol, 2-etilpentanol, 2-etilhexanol, 2-etilnonanol, 2-propilheptanol, 2-butilheptanol, 2-butiloctanol, isooctanol, dodecanol, ciclohexanol, metanol, etanol, propan-1-ol, 2-metilpropan-2-ol, 2-metilpropan-1-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, pentanol y sus isómeros, y mezclas de estos.

50

[0132] En un modo de realización, el solvente de la presente invención es 2-etilhexanol, 2-etilnonanol, 2-metilheptanol, o unas combinaciones de los mismos.

[0133] En un modo de realización, el solvente de la presente invención comprende 2-etilhexanol.

55

Sales de amonio cuaternario de succinimida

[0134] En un modo de realización, el detergente de sal de amonio cuaternario comprende el producto de reacción:

60

(i) (a) producto de condensación de un agente de acilación con sustitución hidrocarbonado y un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente de acilación, teniendo el producto de condensación al menos una función de amina terciaria; y

(ii) un agente de cuaternización apropiado para convertir la función de amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno

65 cuaternario.

[0135] Entre los agentes de acilación con sustitución hidrocarbonado útiles en la presente invención, se puede citar el producto de reacción de un hidrocarburo de cadena larga, generalmente una poliolefina, con un ácido carboxílico mono-insaturado o uno de sus derivados.

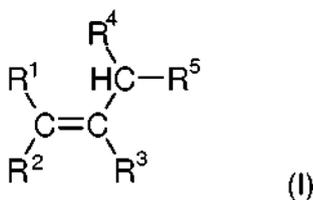
5

[0136] Como ácidos carboxílicos mono-insaturados o sus derivados adecuados, se pueden citar:

(i) los ácidos dicarboxílicos α,β -mono-insaturados en C_4 a C_{10} , tales como el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido maleico;

- 10 (ii) los derivados de (i), tales como los anhídridos o los mono- o di-ésteres de (i) derivados de un alcohol en C_1 a C_5 ;
 (iii) los ácidos monocarboxílicos α,β -1-mono-insaturados en C_3 a C_{10} , tales como el ácido acrílico y el ácido metacrílico;
 o
 (iv) los derivados de (iii), tales como los ésteres de (iii) derivados de un alcohol en C_1 a C_5 .

- 15 **[0137]** Como hidrocarburos de cadena larga adecuados para su uso en la preparación de los agentes de acilación con sustitución hidrocarbonado, se puede citar cualquier compuesto que contenga un enlace olefínico, representado por la fórmula general (I) siguiente:



20

en la que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representa, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado.

- [0138]** En ciertos modos de realización, al menos uno de los radicales R^3 , R^4 o R^5 representa un grupo hidrocarbonado que contiene al menos 20 átomos de carbono.

- [0139]** Estos hidrocarburos de cadena larga, que también pueden describirse como poliolefinas o polímeros de olefinas, se hacen reaccionar con los ácidos carboxílicos mono-insaturados y los derivados descritos anteriormente para formar los agentes de acilación con sustitución hidrocarbonado utilizados para preparar el detergente nitrogenado de la presente invención.

- [0140]** Como polímeros de olefinas adecuados, se pueden citar los polímeros que comprenden una mayoría en moles de mono-olefinas C_2 a C_{20} , o en C_2 a C_5 . Entre estas olefinas, se pueden citar el etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, octeno-1 o estireno. Los polímeros pueden ser unos homopolímeros, tales como el poliisobutileno, así como los copolímeros de dos o más de dos de estas olefinas. Como los copolímeros adecuados, se pueden citar los copolímeros de etileno y propileno, butileno e isobutileno, y propileno e isobutileno. Como otros copolímeros adecuados, se pueden citar aquellos en los que una minoría en moles de los monómeros del copolímero, por ejemplo del 1 al 10 % en moles, son una diolefina en C_4 a C_{18} . Entre estos copolímeros, se pueden citar: un copolímero de isobutileno y butadieno; y un copolímero de etileno, propileno y 1,4-hexadieno.

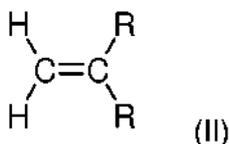
40

[0141] En un modo de realización, al menos uno de los grupos -R de la fórmula (I) indicada anteriormente se deriva de polibuteno, es decir de polímeros de olefinas en C_4 , especialmente de 1-buteno, 2-buteno e isobutileno. Como polímeros en C_4 , se puede citar el poliisobutileno.

- 45 **[0142]** En otro modo de realización, al menos uno de los grupos -R de fórmula (I) se deriva de polímeros de etileno y alfa-olefina, especialmente de polímeros de etileno-propileno-dieno. Como ejemplos de documentos que han descrito copolímeros de etileno y de alfa-olefina y de terpolímeros de etileno-olefina dieno inferior, se pueden citar las patentes de EE.UU. US 3 598 738, 4 026 809, 4 032 700, 4 137 185, 4 156 061, 4 320 019, 4 357 250, 4 658 078, 4 668 834, 4 937 299 y 5 324 800.

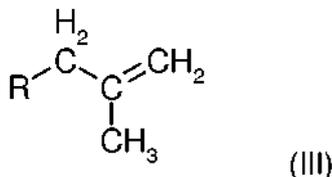
50

[0143] En otro modo de realización, los enlaces olefínicos de la fórmula (I) son principalmente grupos vinilideno, representados por la fórmula (II) siguiente:



55

en la que cada R es un grupo hidrocarbonado, que en ciertos modos de realización puede ser:

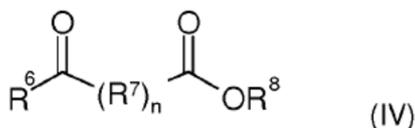


5 donde R representa un grupo hidrocarbonado.

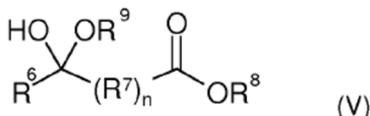
[0144] En un modo de realización, el contenido de vinilideno de fórmula (I) puede representar al menos el 30 % en moles de grupos vinilideno, al menos el 50 % en moles de grupos vinilideno, o al menos el 70 % en moles de grupos vinilideno. Tales productos y procedimientos de preparación se describen en las patentes de EE.UU. US 5 071 919, 5
10 137 978, 5 137 980, 5 286 823, 5 408 018, 6 562 913, 6 683 138, 7 037 999, y en los documentos de EE.UU. 2004/0176552A1, 2005/0137363 et 2006/0079652A1. Tales productos están disponibles en el comercio de BASF, bajo la marca GLISSOPAL™ y de Texas PetroChemical LP, bajo la marca TPC 1105™ y TPC 595™.

[0145] Los procedimientos de fabricación de agentes de acilación con sustitución hidrocarbonada por reacción
15 de reactivos de tipo ácido carboxílico mono-insaturado y de compuestos de fórmula (I) son bien conocidos en la técnica y se describen en las patentes de EE.UU. 3 361 673, 3 401 118, 3 087 436, 3 172 892, 3 272 746, 3 215 707, 3 231 587, 3 912 764, 4 110 349, 4 234 435, 6 077 909 y 6 165 235.

[0146] En otro modo de realización, el agente de acilación con sustitución hidrocarbonada puede ser fabricado
20 por reacción de un compuesto representado por la fórmula (I) con al menos un reactivo carboxílico representado por las fórmulas (IV) y (V) siguientes:



y
25

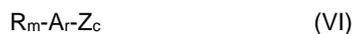


en las que cada uno de R⁶, R⁸ y R⁹ representa independientemente H o un grupo hidrocarbonado, R⁷ representa un
30 grupo divalente hidrocarbonado, y n es igual a 0 o a 1. Tales compuestos y los procedimientos que permiten fabricarlos se describen en las patentes de EE.UU. 5 739 356, 5 777 142, 5 786 490, 5 856 524, 6 020 500 y 6 114 547.

[0147] En otro modo de realización más, el agente de acilación con sustitución hidrocarbonada puede ser
fabricado por reacción de cualquier compuesto representado por la fórmula (I) con cualquier compuesto representado
35 por la fórmula (IV) o la fórmula (V), siendo efectuada la reacción en presencia de al menos un aldehído o al menos una cetona. Como aldehídos adecuados, se pueden citar el formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, pentanal, hexanal, heptaldehído, octanal, benzaldehído, así como unos aldehídos superiores. Otros aldehídos, tales como los dialdehídos, especialmente el glioxal, son útiles, incluso si se prefieren generalmente los monoaldehídos. En un modo de realización, el aldehído es formaldehído, que se puede suministrar en solución acuosa, que a menudo se llama formalina, pero que se usa con mayor frecuencia en la forma de polímero
40 que se llama paraformaldehído. El paraformaldehído se considera un equivalente reactivo y/o una fuente de formaldehído. Como otros equivalentes reactivos, se pueden citar los hidratos o los trímeros cíclicos. Como cetonas adecuadas, se pueden citar la acetona, butanona, metiletilcetona, así como otras cetonas. En ciertos modos de realización, uno de los dos grupos hidrocarbonados de la cetona es un grupo metilo. También son útiles las mezclas de dos o más de dos aldehídos y/o cetonas. Tales agentes de acilación con sustitución hidrocarbonada y unos
45 procedimientos que permiten fabricarlos se describen en las patentes de EE.UU. 5 840 920, 6 147 036 y 6 207 839.

[0148] En otro modo de realización, el agente de acilación con sustitución hidrocarbonada puede comprender
unos compuestos de ácido metileno-bisfenol-alcanoico. Tales compuestos pueden ser el producto de condensación

50 (i) de un compuesto aromático de fórmula (VI):



y

(ii) de al menos un reactivo carboxílico tal como los compuestos de fórmulas (IV) y (V) descritos anteriormente, donde,

5 en la fórmula (VI):

- cada R representa independientemente un grupo hidrocarbonado;
- m es igual a 0 o representa un número entero de 1 a 6, con la condición de que m no exceda el número de valencias del grupo Ar correspondiente disponible para la sustitución;
- 10 - Ar representa un grupo o agrupamiento aromático que contiene de 5 a 30 átomos de carbono y de 0 a 3 sustituyentes opcionales tales como unos grupos amino, hidroxil- o alquil-polioxilalquilo, nitro, aminoalquilo y carboxi, o unas combinaciones de dos o más de dos de dichos sustituyentes opcionales;
- Z representa independientemente -OH, -O, un grupo alcoxi inferior o
- (OR^{1°})_bOR¹¹ en el que cada R^{1°} representa independientemente un grupo hidrocarbilo divalente, b es un número de
- 15 1 a 30, y R¹¹ representa -H o un grupo hidrocarbilo; y
- c es un número que se distribuye de 1 a 3.

[0149] En un modo de realización, al menos un grupo hidrocarbonado en el agrupamiento aromático se deriva del polibuteno.

20

[0150] En un modo de realización, la fuente de los grupos hidrocarbonados descritos anteriormente proviene de polibutenos obtenidos por polimerización de isobutileno en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como el tricloruro de aluminio o el trifluoruro de boro. Tales compuestos y unos procedimientos que permiten fabricarlos se describen en las patentes de EE.UU. 3 954 808, 5 336 278, 5 458 793, 5 620 949, 5 827 805 et 6 001 781.

25

[0151] En otro modo de realización, la reacción de (i) con (ii), opcionalmente en presencia de un catalizador ácido tal como los ácidos sulfónicos orgánicos, los heteropoliácidos y los ácidos minerales, se puede efectuar en presencia de al menos uno aldehído o de al menos una cetona. El reactivo aldehído o cetona empleado en ese modo de realización es el mismo que los descritos anteriormente. Tales compuestos y unos procedimientos que permiten

30 fabricarlos se describen en la patente de EE.UU. 5 620 949.

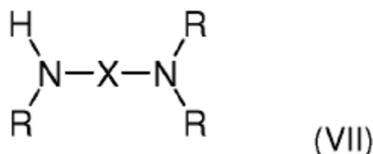
[0152] Todavía se encuentran otros procedimientos de fabricación de agentes de acilación con sustitución hidrocarbonada adecuados en las patentes de EE.UU. 5 912 213, 5 851 966 y 5 885 944.

35

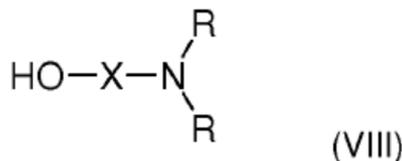
[0153] Los detergentes de tipo sal de amonio cuaternario de succinimida se obtienen por reacción del agente de acilación con sustitución hidrocarbonada descrito anteriormente con un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con el agente de acilación. En un modo de realización, los compuestos apropiados contienen al menos una función de amina terciaria.

40

[0154] En un modo de realización, este compuesto puede estar representado por una de las fórmulas (VII) y (VIII) siguientes:



45 y



en las que, para las dos fórmulas (VII) y (VIII), cada X representa independientemente un grupo alquileo que contiene

50 de 1 a 4 átomos de carbono, y cada R representa independientemente un grupo hidrocarbonado.

[0155] Como los compuestos adecuados, se pueden citar, pero sin limitación: la 1-aminopiperidina, la 1-(2-

aminoetil)piperidina, la 1-(3-aminopropil)-2-pipecolina, la 1-metil-(4-metilamino)piperidina, la 1-amino-2,6-dimetilpiperidina, la 4-(1-pirrolidinil)piperidina, la 1-(2-aminoetil)pirrolidina, la 2-(2-aminoetil)-1-metilpirrolidina, la N,N-dietiletilendiamina, la N,N-dimetiletilendiamina, la N,N-dibutiletilendiamina, la N,N,N'-trimetiletilendiamina, la N,N-dimetil-N'-etiletilendiamina, la N,N-dietil-N'-metiletilendiamina, la N,N,N'-trietiletilendiamina, la 3-dimetilaminopropilamina, la 3-dietilaminopropilamina, la 3-dibutilaminopropilamina, la N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina, la N,N, 2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina, la 2-amino-5-dietilaminopentano, la N,N,N',N'-tetraetildietilendiamina, la 3,3'-diamino-N -metildipropilamina, la 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina), la N-metil-1,3-diaminopropano, la dibutilentriamina, la dietilentriamina, la dipropilentriamina, la trietilentetraamina, la tetraetilenpentamina, la pentaetilenhexamina, la hexametilentetraamina y la bis(hexametilen)triamina, o unas combinaciones de estos.

[0156] En ciertos modos de realización, la amina utilizada es la 3-dimetilaminopropilamina, la 3-dietilaminopropilamina, la 1-(2-aminoetil)pirrolidina, la N,N-dimetiletilendiamina, o unas combinaciones de estas.

15 **[0157]** Como otros compuestos adecuados, se pueden citar igualmente los compuestos heterocíclicos con sustitución aminoalquilo tales como el 1-(3-aminopropil)imidazol y la 4-(3-aminopropil)morfolina, la 1-(2-aminoetil)piperidina, la 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, la 3',3'-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Estas han sido citadas en la lista anterior.

20 **[0158]** Como otros compuestos que contienen un átomo de nitrógeno u oxígeno que son igualmente capaces de condensarse con el agente de acilación y que también tienen una función de amina terciaria, se pueden citar: las alcanolaminas, especialmente pero sin limitación, la trietanolamina, la trimetanolamina, el N,N-dimetilaminopropanol, el N,N-dietilaminopropanol, el N,N-dietilaminobutanol, la N,N,N-tris(hidroxietil)amina y la N,N,N-tris(hidroximetil)amina.

25 **[0159]** Los detergentes de tipo sal de amonio cuaternario de succinimida de la presente invención se forman por combinación del producto de reacción descrito anteriormente (el producto de reacción de un agente de acilación con sustitución hidrocarbonada y un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente de acilación y que consta además de al menos una función de amina terciaria) con un agente de cuaternización apropiado para convertir la función de amina terciaria en nitrógeno cuaternario. Los agentes de cuaternización adecuados se detallan a continuación.

[0160] En ciertos modos de realización, estas preparaciones pueden efectuarse sin un solvente o en presencia de un solvente, como se ha descrito anteriormente. A título de ejemplo no limitativo, unas preparaciones de sales de amonio cuaternario de succinimida se indican a continuación.

35 Ejemplo Q-1

[0161] El anhídrido poliiisobutileno succínico (100 partes en peso), que se prepara por reacción de poliiisobutileno con alto contenido en vinilideno de masa molecular media en número igual a 1000 y de anhídrido maleico, se calienta a 80 °C y se carga en un reactor con doble envoltura equipado con un agitador, un refrigerante, una bomba de alimentación fijada a un tubo de sub-adición (adición bajo la superficie de la mezcla de reacción), un conducto de nitrógeno y un termostato/regulador de temperatura. El reactor se calienta a 100 °C. La dimetilaminopropilamina (10,9 partes en peso) se carga en la reacción, manteniendo la temperatura del lote por debajo de 120 °C, en el espacio de 8 horas. La mezcla de reacción se calienta a continuación a 150 °C y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas para dar un detergente de succinimida no cuaternizado.

[0162] Una parte del detergente de succinimida no cuaternizado (100 partes en peso) se carga a continuación en un reactor similar. Ácido acético (5,8 partes en peso) y 2-etilhexanol (38,4 partes en peso) se añaden a la cuba y la mezcla se agita y se calienta a 75 °C. Óxido de propileno (8,5 partes en peso) se añade en el reactor en el espacio de 4 horas, manteniéndose la temperatura de reacción a 75 °C. El lote se mantiene a esta temperatura durante 4 horas. El producto resultante contiene un detergente de succinimida cuaternizado.

Ejemplo Q-2

55 **[0163]** Se prepara un detergente de succinimida no cuaternizado a partir de una mezcla de anhídrido de poliiisobutileno succínico, como se ha descrito anteriormente (100 partes en peso) y aceite diluyente - Pilot 900 (17,6 partes en peso) - que se calienta con agitación a 110 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añade dimetilaminopropilamina (DMAPA, 10,8 partes en peso) lentamente en el espacio de 45 minutos manteniendo la temperatura del lote por debajo de 115 °C. La temperatura de reacción se eleva a 150 °C y se mantiene a este valor durante 3 horas más. El compuesto resultante es un detergente de succinimida no cuaternizado DMAPA.

[0164] Una parte de este detergente de succinimida no cuaternizado (100 partes en peso) se calienta con agitación a 90 °C. Sulfato de dimetilo (6,8 partes en peso) se carga en el reactor y la agitación se reanuda a 300 vueltas/min bajo una cobertura de nitrógeno. La reacción exotérmica que se produce eleva la temperatura del lote a aproximadamente 100 °C. La reacción se mantiene a 100 °C durante 3 horas antes de la refrigeración y decantación.

El producto resultante contiene una sal de amonio cuaternario de sulfato de dimetilo.

Salas de amonio cuaternario con sustitución polvaleno

5 **[0165]** En un modo de realización, la sal de amonio cuaternario es el producto de reacción:

(i) (b) de una amina con sustitución polialceno que consta al menos de una función de amina terciaria, y
(ii) un agente de cuaternización apropiado para convertir la función de amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.

10

[0166] Las aminas con sustitución polialceno adecuadas se pueden derivarse de un polímero de olefina y una amina, tal como el amoníaco, las monoaminas, las poliaminas o unas mezclas de estas aminas. Pueden ser preparadas por todo tipo de procedimientos. Las aminas con sustitución polialceno adecuadas o las aminas de las que derivan contienen una función de amina terciaria o bien pueden alquilarse hasta que contengan una función de amina terciaria, siempre que la amina con sustitución polialceno posea al menos una función de amina terciaria cuando reacciona con el agente de cuaternización.

15

[0167] Un procedimiento de preparación de una amina con sustitución polialceno consiste en hacer reaccionar un polímero de olefina halogenado con una amina, como se describe en las patentes de EE.UU. 3 275 554, 3 438 757, 20 3 454 555, 3 565 804, 3 755 433 y 3 822 289.

[0168] Otro procedimiento de preparación de una amina con sustitución polialceno consiste en hacer reaccionar una olefina hidro-formilada con una poliamina e hidrogenar el producto de reacción como se describe en las patentes de EE.UU. 5 567 845 y 5 496 383.

25

[0169] Otro procedimiento de preparación de una amina con sustitución polialceno consiste en convertir un polialceno, por medio de un reactivo de epoxidación clásico, con o sin catalizador, en el epóxido correspondiente y convertir el epóxido en amina con sustitución polialceno por reacción con amoníaco o una amina en unas condiciones de aminación reductora, como se describe en las patentes de EE.UU. 5 350 429.

30

[0170] Otro procedimiento de preparación de una amina con sustitución polialqueno consiste en hidrogenar un β -aminonitrilo, preparado por reacción de una amina con un nitrilo, como se describe en la patente de EE.UU. 5 492 641.

35

[0171] Otro procedimiento más de preparación de una amina con sustitución polialqueno consiste en hidroformilar polibuteno o poliisobutileno, con un catalizador, tal como rodio o cobalto, en presencia de CO, H₂ y NH₃, a unas presiones y unas temperaturas elevadas, como se describe en las patentes de EE.UU. 4 832 702, 5 496 383 y 5 567 845.

40

[0172] Los procedimientos anteriores de preparación de aminas con sustitución polialqueno se dan solo a título de ilustración y no pretenden ser una lista exhaustiva. El marco de las aminas con sustitución polialqueno de la presente invención no se limita a sus procedimientos de preparación descritos anteriormente.

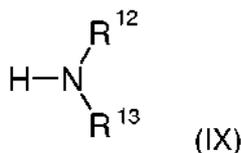
[0173] La amina con sustitución polialqueno puede derivarse de polímeros de olefinas. Los polímeros de olefinas adecuados para preparar las aminas con sustitución polialqueno de la invención son los mismos que los descritos anteriormente.

45

[0174] La amina con sustitución polialqueno puede derivarse de amoníaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de estas, especialmente de mezclas de monoaminas diferentes, de mezclas de poliaminas diferentes y de mezclas de monomaminas y de poliaminas (que incluyen las diaminas). Como aminas adecuadas, se pueden citar las aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas.

50

[0175] En un modo de realización, las aminas pueden estar caracterizadas por la fórmula:



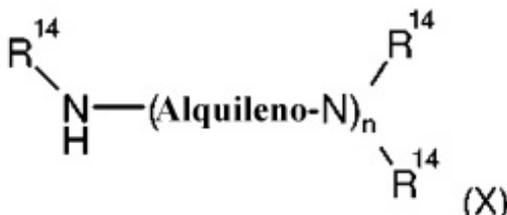
55

en la que R¹² y R¹³ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado con sustitución amino, un grupo hidrocarbonado con sustitución hidroxilo, un grupo hidrocarbonado con sustitución alcoxi o unos grupos acilimidoilo, siempre que no más de uno de los radicales R¹² y R¹³ represente un átomo de hidrógeno.

60

[0176] La amina puede estar caracterizada por la presencia de al menos un grupo amino primario (H₂N-) o secundario (H-N<). Estas aminas, o las aminas con sustitución polialqueno que sirven para preparar, pueden ser alquiladas si es necesario para asegurar que contienen al menos una función de amina terciaria. Como ejemplos de monoaminas adecuadas, se pueden citar la etilamina, dimetilamina, dietilamina, n-butilamina, dibutilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metilaurilamina, oleilamina, N-metiloctilamina, dodecilamina, dietanolamina, morfolina y octadecilamina.

[0177] Entre las poliaminas de las cuales se deriva el detergente, se pueden citar principalmente las alquilenaminas, la mayoría de las cuales corresponden a la fórmula:



en la que n es un número entero típicamente inferior a 10, cada R¹⁴ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que consta típicamente de hasta 30 átomos de carbono, y el grupo Alquileo es típicamente un grupo alquileo que consta de menos de 8 átomos de carbono.

[0178] Entre las alquilenaminas, se pueden citar principalmente las etilenaminas, hexilenaminas, heptilenaminas, octilenaminas, otras polimetilenaminas. Ejemplos específicos de estas son las siguientes: etilendiamina, dietilentriamina, trielentetramina, propilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di(heptametileno)triamina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilendiamina, pentaetilenhexamina, di(trimetilen)triamina, aminopropilmorfolina y dimetilaminopropilamina. También son útiles homólogos superiores tales como los obtenidos por condensación de dos o más de dos de las alquilenaminas indicadas anteriormente. La tetraetilenpentamina es particularmente útil.

[0179] Las etilenaminas, también conocidas como polietilenpoliaminas, son especialmente útiles. Se describen en detalle en la sección «Aminas de etileno» en la *Encyclopedia of Chemical Technology* (Enciclopedia de Tecnología Química), Kirk y Othmer, vol. 5, pp. 898-905, Interscience Publishers, Nueva York (1950).

[0180] Todas las aminas con sustitución polialqueno anteriores, o las aminas de las que derivan, que son unas aminas secundarias o primarias, pueden ser alquiladas en aminas terciarias por medio de agentes de alquilación antes de reaccionar con los agentes de cuaternización para formar los aditivos de tipo sal de amonio cuaternario de la presente invención. Como agentes de alquilación adecuados, se pueden citar los agentes de cuaternización indicados a continuación.

[0181] Las sales de amonio cuaternario de las aminas con sustitución polialqueno de la presente invención se forman por combinación del producto de reacción descrito anteriormente (la amina con sustitución polialqueno, que consta al menos de una función de amina terciaria) con un agente de cuaternización adecuado para convertir la función de la amina terciaria en nitrógeno cuaternario. Los agentes de cuaternización adecuados se detallan a continuación. A título de ejemplo no limitativo, a continuación se presenta una preparación de una sal de amonio cuaternario de amina con sustitución polialqueno.

Ejemplo Q-3

[0182] Un aparato adecuado para el manejo del cloro y del cloruro de hidrógeno gaseoso (reactor de vidrio, agitador de vidrio, juntas de PTFE, termopozos de vidrio para termopar) está conectado a lavadores de hidróxido de sodio. La cuba de vidrio se carga con poliisobutileno con bajo contenido en vinilideno de Mn 1000 (PIB, 100 gramos) y se calienta a 110-120 °C. Se hace burbujear cloro (70 gramos) en el reactor en el espacio de 7 horas. La mezcla de reacción se dispersa con nitrógeno a 110-120 °C durante una noche para eliminar HCl.

[0183] El cloruro de PIB resultante se transfiere en un autoclave y el autoclave se sella. Para cada mol (~1030 g) de cloruro de PIB, se añade 1 mol de dimetilamina gaseosa (DMA, 45 g) y la reacción se calienta a 160-170 °C y se mantiene a esta temperatura durante 8 horas, o hasta lo que ya no se observa una bajada de presión. La reacción se refrigera a temperatura ambiente y se libera la presión. Se añade suficiente solvente Solvesso™ 150 para tener una solución al 70 % en peso de sustancias activas y la reacción se agita hasta que sea homogénea. La solución de poliisobuteno-dimetilamina (PIB-DMA) resultante se transfiere a un embudo de adición y se lava dos veces con solución de hidróxido de sodio 2 M para eliminar HCl y NaCl. Después de la separación, el producto se seca sobre

MgSO₄ y se filtra a través de una capa de Celite™ (tierra de diatomea).

[0184] La solución de PIB-DMA resultante (41 gramos de solución al 70 % de sustancias activas) se carga en un reactor de vidrio y se agita a temperatura ambiente. Se añade sulfato de dimetilo (3,3 gramos) gota a gota en el espacio de un minuto para dar la sal de amonio cuaternario. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una cobertura de nitrógeno y se muestrea y titula con un indicador verde de bromocresol. El compuesto resultante es un detergente de tipo sal de amonio cuaternario de una amina con sustitución polialqueno.

Sal de Mannich de amonio cuaternario

10

[0185] En un modo de realización, la sal de amonio cuaternario es el producto de reacción

(i) (c) de un producto de reacción de Mannich y

(ii) de un agente de cuaternización adecuado para convertir la función de amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.

[0186] Los productos de reacción de Mannich adecuados poseen al menos una función de amina terciaria y se preparan por reacción de un fenol con sustitución hidrocarbonada, de un aldehído y de una amina.

[0187] El sustituyente hidrocarbonado del fenol con sustitución hidrocarbonada puede constar de 10 a 400 átomos de carbono, en otro caso de 30 a 180 átomos de carbono, y en otro caso incluso 10 o 40 a 110 átomos de carbono. Este sustituyente hidrocarbonado puede derivarse de una olefina o de una poliolefina. Como olefinas útiles, se pueden citar las alfa-olefinas, tales como el 1-deceno, que están disponibles comercialmente. Como olefinas convenientes, se pueden citar todas las descritas en los párrafos anteriores. El fenol con sustitución hidrocarbonada se puede preparar por alquilación de un fenol con una de estas olefinas o poliolefinas adecuadas, tales como un poliisobutileno o un polipropileno, por medio de procedimientos de alquilación bien conocidos.

[0188] El aldehído utilizado para formar el detergente de Mannich puede constar de 1 a 10 átomos de carbono, y generalmente es el formaldehído o uno de sus equivalentes reactivos, tales como la formalina o el paraformaldehído.

30

[0189] La amina utilizada para formar el detergente de Mannich puede ser una monoamina o una poliamina. Las aminas adecuadas para preparar el producto de reacción de Mannich de la invención son las mismas que las descritas en los párrafos anteriores.

[0190] En un modo de realización, el detergente de Mannich se prepara por reacción de un fenol con sustitución hidrocarbonada, un aldehído y una amina como se describe en la patente de EE.UU. 5 697 988.

[0191] En un modo de realización, el producto de reacción de Mannich se prepara a partir de un alquilfenol derivado de un poliisobutileno, formaldehído y una monoamina primaria, una monoamina secundaria o una alquilendiamina.

40

[0192] En ciertos de estos modos de realización, la amina es etilendiamina o dimetilamina. Otros procedimientos adecuados de preparación de productos de reacción de Mannich se encuentran en las patentes de EE.UU. 5 876 468 y 5 876 468.

45

[0193] Como se ha indicado anteriormente, puede ser necesario, con algunas de las aminas, hacer reaccionar posteriormente el producto de reacción de Mannich con un epóxido o carbonato, u otro agente de alquilación, para obtener la función de amina terciaria.

[0194] Las sales de amonio cuaternario de Mannich de la presente invención se forman por combinación del producto de reacción descrito anteriormente (el producto de reacción de Mannich que consta al menos de una función de amina terciaria) con un agente de cuaternización adecuado para convertir la función de amina terciaria en nitrógeno cuaternario. Unos agentes de cuaternización adecuados se detallan a continuación. A título de ejemplo no limitativo, a continuación se presenta una preparación de una sal de amonio cuaternario de Mannich.

50

Ejemplo Q-4

[0195] Fenol alquilado (800 g), que a su vez se prepara a partir de poliisobutileno de Mn 1000, y aceite diluyente SO-44 (240 g) se cargan en un reactor conforme a la descripción anterior. Se aplica una cobertura de nitrógeno a la cuba y la mezcla se agita a 100 vueltas/min. A esta mezcla, se añade (gota a gota) formalina (55,9 g) durante 50 minutos. Después de eso, se añade (gota a gota) dimetilamina (DMA, 73,3 g) durante los siguientes 50 minutos. La mezcla se calienta a 68 °C y se mantiene durante una hora a esta temperatura. La mezcla se calienta a continuación a 106 °C y se mantiene durante otras 2 horas a esta temperatura. La temperatura de la mezcla se eleva a continuación a 130 °C y se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura antes de permitir que la mezcla vuelva a la temperatura ambiente. La mezcla se purifica por destilación al vacío (a 130 °C y -0,9 bar) para eliminar el agua restante

65

eventualmente, para dar un DMA de Mannich.

- [0196]** El DMA de Mannich (1700 g) se introduce en un reactor. Se añaden óxido de estireno (263 g), ácido acético (66 g) y metanol (4564 g) a la cuba y la mezcla se calienta con agitación a reflujo (~ 75 °C) durante 6,5 horas bajo una cobertura de nitrógeno. La reacción se purifica por destilación al vacío (a 30 °C y -0,8 bar). El compuesto resultante es un detergente de tipo sal de amonio cuaternario de Mannich.

Agente de cuaternización

- 10 **[0197]** Como agentes de cuaternización adecuados para preparar cualquiera de los detergentes de tipo sal de amonio cuaternario descritos anteriormente, se pueden citar los sulfatos de dialquilo, haluros de bencilo, carbonatos con sustitución hidrocarbonada, epóxidos con sustitución hidrocarbonada utilizados en combinación con un ácido, o mezclas de estos.

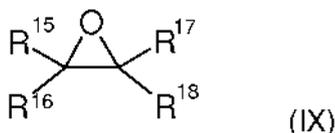
- 15 **[0198]** En un modo de realización, el agente de cuaternización comprende: unos haluros tales como cloruro, yoduro o bromuro; unos hidróxidos; unos sulfonatos; unos sulfatos de alquilo tales como el sulfato de dimetilo; unos sultones; unos fosfatos; unos alquilfosfatos en C₁₋₁₂, unos di-alquilfosfatos en C₁₋₁₂; unos boratos alquilboratos en C₁₋₁₂; unos nitritos; unos nitratos carbonatos, unos bicarbonatos, unos alcanatoos, unos O,O-di-alquil(en C₁₋₁₂)ditiofosfatos, o unas mezclas de estos.

- 20 **[0199]** En un modo de realización, el agente de cuaternización puede ser: un sulfato de dialquilo tal como el sulfato de dimetilo, unos N-óxidos, unas sultonas tales como el propano o el butano-sultona, unos haluros de alquilo, acilo o aralquilo tal como el cloruro, bromuro o yoduro de metilo y de etilo o el cloruro de bencilo, unos carbonatos con sustitución hidrocarbilo (o alquilo), o unas combinaciones de estos. Si el haluro de alquilo es cloruro de bencilo, el anillo aromático está eventualmente sustituido adicionalmente por unos grupos alquilo o alquenoilo.

[0200] Los grupos hidrocarbonados (o alquilo) de los carbonatos con sustitución hidrocarbonada pueden contener de 1 a 50, 1 a 20, 1 a 10 o 1 a 5 átomos de carbono por grupo.

- 30 **[0201]** En un modo de realización, los carbonatos con sustitución hidrocarbonada contienen dos grupos hidrocarbonados que pueden ser idénticos o diferentes. Como ejemplos de carbonatos con sustitución hidrocarbonada adecuados, se pueden citar el carbonado de dimetilo o de dietilo.

- [0202]** En otro modo de realización, el agente de cuaternización puede ser un epóxido con sustitución hidrocarbonada, representado por la siguiente fórmula:



- 40 en la que R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ pueden representar independientemente H o un grupo hidrocarbonado en C₁₋₅₀. Como ejemplos de epóxidos con sustitución hidrocarbonada adecuados, se pueden citar: el óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estilbena, epóxidos en C₂₋₅₀, o unas combinaciones de estos.

- [0203]** Todos los agentes de cuaternización descritos anteriormente, cualesquiera que sean, especialmente los epóxidos con sustitución hidrocarbonada, pueden usarse en combinación con un ácido. Como ácidos adecuados, se pueden citar los ácidos carboxílicos, tales como el ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y similares.

- [0204]** De preferencia, el agente de acilación con sustitución hidrocarbonada es el anhídrido poliisobutileno succínico y el compuesto que consta de un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensar dicho agente de acilación se elige entre la dimetilaminopropilamina, N-metil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, dibutilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilentetraamina, pentaetilentetraamina y bis(hexametileno)triamina.

Detergente oxigenado

- 55 **[0205]** En ciertos modos de realización, las composiciones de la presente invención comprenden además un detergente oxigenado.

- [0206]** El aditivo detergente oxigenado puede comprender un compuesto hidrocarbonado que contiene al menos dos sustituyentes que son funciones carboxi en forma de ácidos o al menos una función carboxi en forma de anhídrido.

- [0207]** En ciertos modos de realización, el aditivo detergente oxigenado es un compuesto hidrocarbonado que contiene al menos dos sustituyentes que son funciones carboxi en forma de ácidos o de anhídridos.
- [0208]** En otros modos de realización, el aditivo detergente oxigenado es un agente de acilación succínico de sustitución hidrocarbonada.
- [0209]** En otros modos de realización, el aditivo detergente oxigenado de sustitución hidrocarbonada es un compuesto de ácido dímero.
- 10 **[0210]** En otros modos de realización, el aditivo detergente oxigenado de sustitución hidrocarbonada de la presente invención comprende una combinación de dos o más de dos de los aditivos detergentes oxigenados descritos en este apartado.
- [0211]** Como aditivo detergente oxigenado de sustitución hidrocarbonada conveniente, se pueden citar los ácidos dímeros. Los ácidos dímeros son un tipo de polímero diácido derivado de ácidos grasos y/o de poliolefinas, en concreto los polialcenos descritos aquí, que contienen una función ácida.
- 15 **[0212]** En ciertos modos de realización, el ácido dímero utilizado en la presente invención se deriva de poliolefinas en C10 a C20, en C12 a C18 y/o en C16 a C18.
- 20 **[0213]** Entre esos aditivos detergentes oxigenados de sustitución hidrocarbonada se pueden citar los ácidos, halogenuros, anhídridos succínicos y sus combinaciones.
- [0214]** En ciertos modos de realización, los agentes son ácidos o anhídridos y en otros modos de realización los agentes son anhídridos y en otros modos de realización incluso los agentes son anhídridos hidrolizados. El compuesto hidrocarbonado del aditivo hidrocarburo sustituido y/o el grupo hidrocarbonado primario del agente de acilación succínica de sustitución hidrocarbonada contiene generalmente una media de al menos 8, o 30, o 35 hasta 350, o hasta 200, o hasta 100 átomos de carbono.
- 25 **[0215]** En un modo de realización, el grupo hidrocarbonado se deriva de un polialceno. Como polialcenos convenientes, se pueden citar los homopolímeros y los interpolímeros de monómeros de olefinas polimerizables de 2 a 16 o a 6 o a 4 átomos de carbono. Como olefinas y poliolefinas convenientes, se pueden citar todas las descritas en los apartados anteriores.
- 30 **[0216]** En ciertos modos de realización, la olefina es una monoolefina como el etileno, el propileno, el 1-buteno, el isobuteno y el 1-octeno, o un monómero poliolefínico, como un monómero diolefínico, como el 1,3-butadieno y el isopreno.
- 35 **[0217]** En un modo de realización, el interpolímero es un homopolímero. Un ejemplo de un polímero es un polibuteno. En un caso particular, el 50 % del polibuteno proviene del isobutileno. Los polialcenos están preparados mediante modos operatorios clásicos.
- 40 **[0218]** En un modo de realización, los grupos hidrocarbonados son derivados de polialcenos cuyo valor de Mn es de al menos 1300, o 1500, o 1600 hasta 5000, o hasta 3000, o hasta 2500, o hasta 2000, o hasta 1800, y la relación Mw/Mn es de 1,5 o 1,8, o 2, o hasta 2,5 a 3,6 o hasta 3,2.
- 45 **[0219]** En ciertos modos de realización, el polialceno es un poliisobutileno que tiene una masa molecular de 800 a 1200.
- 50 **[0220]** En otro modo de realización, los agentes de acilación con sustitución hidrocarbonada y/o succínica sustituida se preparan por reacción del polialceno descrito más arriba con un exceso de anhídrido maleico para dar agentes de acilación succínicos sustituidos en los que el número de grupos succínicos para cada equivalente de peso de grupo sustituyente es de al menos 1,3 o hasta 1,5 o hasta 1,7 o hasta 1,8. El número máximo no sobrepasará generalmente 4,5, o hasta 2,5, o hasta 2,1, o hasta 2,0. El polialceno puede ser aquí cualquiera de los descritos más arriba.
- 55 **[0221]** En otro modo de realización, el hidrocarburo y/o el grupo hidrocarbonado contiene una media de 8, o 10, o 12 hasta 40 o hasta 30, o hasta 24, o hasta 20 átomos de carbono.
- 60 **[0222]** Según una realización, el grupo hidrocarbonado contiene una media de 16 a 18 átomos de carbono.
- [0223]** La olefina, el oligómero de olefina o el polialceno puede ponerse en reacción con el reactivo carboxílico de forma que haya al menos un mol de reactivo carboxílico por mol de olefina, de oligómero de olefina o de polialceno que reaccione.
- 65

[0224] Como ejemplos de patentes que describen diversos modos operatorios que permitan preparar agentes de acilación útiles, se pueden citar las patentes de EE.UU. 3 172 892, 3 215 707, 3 219 666, 3 231 587, 3 912 764, 4 110 349 y 4 234 435.

5 **[0225]** En ciertos modos de realización, los detergentes oxigenados con sustitución hidrocarbonada y/o los agentes de acilación succínicos con sustitución hidrocarbonada contienen una función diácida.

[0226] En ciertos modos de realización, el grupo hidrocarbonado del agente de acilación succínico con sustitución hidrocarbonada deriva del poliisobutileno y la función diácida del agente deriva de grupos ácidos
10 carboxílicos, tales como un ácido succínico de sustitución hidrocarbonada.

[0227] En ciertos modos de realización, el agente de acilación con sustitución hidrocarbonada comprende uno o varios grupos anhídrido succínico con sustitución hidrocarbonada.

15 **[0228]** En ciertos modos de realización, el agente de acilación con sustitución hidrocarbonada comprende uno o varios grupos anhídridos succínicos con sustitución hidrocarbonada hidrolizados.

[0229] En ciertas realizaciones, el detergente oxigenado es un compuesto poliisobutileno que incluye un grupo de cabeza anhídrido succínico o ácido succínico.

20 **[0230]** El detergente oxigenado puede ser un anhídrido succínico de poliisobutileno y/o una versión hidrolizada del mismo. La preparación de detergentes oxigenados adecuados se describe en la solicitud de patente internacional WO 2006/063161 A2.

25 **[0231]** A modo de ejemplo no limitativo, las preparaciones de dos detergentes oxigenados se presentan a continuación.

Ejemplo O-1

30 **[0232]** Se carga Glissopal™ 1000 (18,18 kg) en una cuba sellada a 100 °C y se agita. La cuba se calienta a 167 °C y se hace el vacío. A continuación se presuriza la cuba con una atmósfera de nitrógeno (1 bar) mientras que se calienta a 175 °C. Una vez que el producto ha alcanzado 175 °C, se añade anhídrido maleico (2,32 kg) con ayuda de una bomba de jeringa de calentamiento con doble envoltura (bomba ISCO) en el espacio de 9 horas aproximadamente. La temperatura reaccional se eleva lentamente durante toda la duración de la alimentación con
35 anhídrido maleico, de 175 °C para alcanzar 225 °C al final de la carga. A continuación la reacción se mantiene a 225 °C durante 10 horas más. El anhídrido poliisobutileno succínico (PIBSA) resultante posee una viscosidad cinemática a 100 °C de 570 cSt (mm/S) y un índice de ácido total (TAN) de 127 mg KOH/g.

Ejemplo O-2

40 **[0233]** El PIBSA del ejemplo O-1 (340 g) se carga en un reactor y se mezcla con Pilot™ 900 (60 g). El contenido de la cuba se agita a 400 vueltas/min durante 1 hora, y después se calienta a 90 °C. Después la cuba se carga con nitrógeno para proporcionar una atmósfera inerte. Se añade agua (5,9 g) a la mezcla en el espacio de 10 minutos. La mezcla se agita durante 2 horas. El PIBSA hidrolizado resultante posee un índice de ácido total de 163 mg/KOH y una
45 viscosidad cinemática a 100 °C de 500 mm/s (cSt). El producto formado contiene un 85 % en peso de producto hidrolizado y un 15 % en peso de Pilot® 900. La relación carbonilo/agua es de 0,5/1.

[0234] Cuando las composiciones detergentes de la presente invención contienen a la vez un detergente de tipo sal de amonio cuaternario y un detergente oxigenado, la relación ponderal del detergente de tipo sal de amonio
50 cuaternario en el detergente oxigenado puede ser de 1/10 a 10/1, 1/8 a 8/1, 1/1 a 8/1 o 3/1 a 7/1, todas las relaciones ponderales están calculadas en una base sin solvente. En otros modos de realización, la relación ponderal puede ser de 2/1 a 4/1.

[0235] Según se entiende aquí, el término «sustituyente hidrocarbonado» o «grupo hidrocarbonado» se utiliza
55 en su sentido ordinario, conocido perfectamente por el experto en la materia. Para ser más precisos, designa un grupo que incluye un átomo de carbono fijado directamente al resto de la molécula y con un carácter principalmente hidrocarbonado. Como ejemplos de grupos hidrocarbonados, se pueden citar: los sustituyentes hidrocarbonados, es decir, los sustituyentes alifáticos (por ejemplo alquilo o alcenilo), alicíclicos (por ejemplo cicloalquilo, cicloalcenilo) y los sustituyentes aromáticos con sustitución aromática, alifática y alicíclica, así como los sustituyentes cíclicos en los
60 que el núcleo se completa por otra parte de la molécula (por ejemplo dos sustituyentes forman juntos un núcleo); los sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir los sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no modifican la naturaleza principalmente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo halógeno (más especialmente cloro y fluoro), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi); los heterosustituyentes, es decir los sustituyentes que, aunque tienen un carácter principalmente hidrocarbonado, en
65 el contexto de esta invención, contienen algo más que el carbono en un núcleo o una cadena compuesta por átomos

de carbono. Como heteroátomos, se puede citar el azufre, el oxígeno, el nitrógeno, lo que cubre sustituyentes como piridil, furil, tienil e imidazolil. En general, no más de dos, preferentemente no más de un sustituyente no hidrocarbonado estarán presentes por grupo de 10 átomos de carbono en el grupo hidrocarbonado, y típicamente no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbonado.

5

[0236] La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de la composición según la invención, dicho procedimiento comprende una etapa de puesta en contacto y de mezcla de un detergente y de una dispersión según la invención, a través de lo que se obtiene la composición.

10 **[0237]** La composición de la invención, es decir la composición que contiene el aditivo de ayuda a la regeneración del FDP en forma de una dispersión de partículas de un compuesto de hierro y la composición detergente, puede obtenerse mezclando la composición detergente y la dispersión por cualquier otro medio convencional que permita la mezcla, siendo esta mezcla obtenida generalmente por agitación a temperatura cercana a la temperatura ambiente (de 15 a 30 °C).

15

[0238] La proporción ponderal entre la dispersión y la composición detergente puede variar bastante en función de diferentes parámetros como las características del motor y de sus equipamientos, en concreto los inyectores de carburante, sus emisiones contaminantes, en concreto la cantidad de hollín emitido, la arquitectura de la línea de escape y la de descontaminación, en concreto el uso de un FDP o un Filtro Catalizado que contiene un catalizador y su proximidad al colector del motor, los medios que permiten aumentar la temperatura para activar la regeneración o la zona geográfica en la que el vehículo va a circular, definiendo esta última la calidad del carburante que utilizará el vehículo.

20 **[0239]** Esta proporción ponderal entre la dispersión y la composición detergente puede variar típicamente entre 10/90 y 90/10, en ciertos casos entre 20/80 y 80/20, y en ciertos casos aún más precisos entre 30/70 y 70/30. La relación se puede elegir ventajosamente por encima de 50/50, es decir con una mayor proporción de dispersión que de detergente.

30 **[0240]** En la composición de la presente invención, el contenido en hierro puede estar comprendido entre el 0,05 % y 25 %, más particularmente entre el 2 % y el 15 %, esta concentración se expresa en % peso de hierro metal respecto del peso total de la composición.

35 **[0241]** Las dispersiones orgánicas según la invención tienen la particularidad, una vez aditivadas al carburante, de no reducir de forma consecuyente la estabilidad de dicho carburante, en particular cuando este contiene fracciones poco estables como fracciones de biocarburantes como los ésteres metílicos de aceites vegetales. La estabilidad del carburante se puede medir a través de su resistencia a la oxidación.

40 **[0242]** Para esto se conocen varios tipos de pruebas en la profesión. Se puede citar la prueba basada en la norma NF EN 15751 (Carburantes para automóviles - Ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y mezclas con gasóleo - Determinación de la estabilidad a la oxidación mediante un procedimiento de oxidación acelerada) que consiste en oxidar el carburante calentado haciendo burbujear el aire. Los vapores producidos durante el proceso de oxidación se condensan en agua. Un aumento de la conductividad eléctrica de este agua traduce una solubilización de compuestos ácidos volátiles formados durante el proceso de oxidación del carburante y por tanto su oxidación. Se habla entonces de tiempo de inducción, tiempo que representa la duración de calentamiento necesario para ver aparecer un aumento rápido de la conductividad eléctrica. Cuanto más elevado es este tiempo de inducción, más resiste el carburante a la oxidación. Esta prueba también se llama prueba RANCIMAT.

50 **[0243]** Otro tipo de prueba consiste en cuantificar por dosificación química (según la norma ISO 6619), el aumento de acidez del carburante calentado tras el burbujeo de oxígeno (prueba de envejecimiento EN ISO 12250 (productos petroleros - Determinación de la estabilidad a la oxidación de destilados medios del petróleo (1996)). La evolución de la acidez se expresa en función de la diferencia de acidez o de Δ TAN entre el carburante envejecido y no envejecido. Cuanto más elevado es el Δ TAN más se ha oxidado el carburante.

55 **[0244]** La invención se refiere igualmente a un carburante aditivado que comprende un carburante y una composición según la invención.

[0245] La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de un carburante aditivado según la invención, que comprende una etapa de puesta en contacto y de mezcla de un carburante y de una composición según la invención, a través de lo que se obtiene el carburante aditivado.

60

[0246] Las composiciones según la invención pueden utilizarse como aditivo de carburante para motores de combustión interna, más particularmente como aditivo de los gasóleos para motor diésel u otro motor como ciertos motores de gasolina que emiten hollín o partículas carbonadas, y por ejemplo como aditivos de biocarburantes.

65 **[0247]** Pueden utilizarse generalmente como aditivos de combustión en los combustibles o carburantes líquidos

de los generadores energéticos tales como motores de combustión interna (motores de explosión), grupos electrógenos, quemadores de fuel, o propulsores a reacción.

[0248] Los carburantes aditivados según la invención pueden utilizarse en asociación con un FDP que no contenga catalizador, o bien con un FDP que contenga un catalizador, como un CSF.

[0249] La naturaleza del catalizador que componga el CSF puede ser de cualquier otro tipo en concreto a base de metales preciosos como el platino o el paladio asociado con diferentes materiales de soporte o ligantes como el aluminio. Se pueden asociar también materiales reductibles como los óxidos a base de tierras raras, como el óxido de cerio o los óxidos a base de manganeso.

[0250] Las composiciones según la invención, o Fuel Borne Catalyst (FBC), pueden aditivarse a los carburantes según cualquier otro medio conocido por el experto en la materia, tanto mediante un dispositivo de vectorización a bordo del vehículo como aditivados directamente en el carburante antes de que este sea introducido en el vehículo. Este último caso puede utilizarse ventajosamente en el caso de flotas de vehículos equipados con FDP y que dispongan de su propia estación de servicio para llenar los depósitos de carburante.

[0251] Los dispositivos a bordo del vehículo pueden ser en concreto dispositivos que comprendan un depósito, que permitan cargar un volumen de la composición según la invención y que permitan cubrir una cierta autonomía, así como un medio de vectorización de la composición hacia el carburante como una bomba dosificadora que inyecte una cantidad definida de la composición en el depósito de carburante del vehículo y una herramienta de control del medio de vectorización.

[0252] El motor puede alimentarse de forma continua mediante un carburante aditivado en FBC, la concentración puede ser estable o variable en el tiempo. El motor también puede estar alimentado alternativamente mediante un carburante aditivado y no aditivado. La cantidad de FBC que hay que añadir al carburante puede variar bastante en función de diferentes parámetros como las características del motor y de sus equipamientos, en concreto los inyectores de carburante, sus emisiones contaminantes, en concreto la cantidad de hollín emitido, la arquitectura de la línea de escape y la de descontaminación, en concreto el uso de un FDP o un CSF que contenga un catalizador y su proximidad al colector del motor, los medios que permiten aumentar la temperatura para activar la regeneración o incluso la zona geográfica en la que el vehículo va a circular, esta última define la calidad del carburante que utilizará el vehículo.

[0253] El FBC también puede inyectarse en la línea de escape aguas arriba del FDP, preferentemente mediante un procedimiento que permita dispersar al final las partículas en el lecho de hollín. Este caso está particularmente adaptado al caso en que la regeneración del FDP se hace por inyección directa de carburante en la línea de escape aguas arriba del FDP, esté este carburante quemado sobre un catalizador de oxidación aguas arriba del FDP o por un quemador o mediante cualquier otro medio.

[0254] Preferentemente, el carburante comprendido en el carburante aditivado se elige entre el grupo constituido por los gasóleos y los biocarburantes.

[0255] Los carburantes apropiados para la preparación de un carburante aditivado según la presente invención comprenden en concreto los carburantes disponibles en el comercio y, en ciertas realizaciones, todos los carburantes gasóleos y/o biocarburantes disponibles en el comercio.

[0256] Los carburantes gasóleos también pueden llamarse carburantes diésel.

[0257] Los biocarburantes también se llaman biofueles.

[0258] Los carburantes apropiados para aplicar la presente invención no están muy limitados, y generalmente son líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo de 20 a 30 °C.

[0259] El carburante líquido puede ser un carburante de tipo hidrocarburo, un carburante de un tipo que no sea hidrocarburo, o una de sus mezclas.

[0260] El carburante de tipo hidrocarburo puede ser un destilado del petróleo, en concreto una gasolina según la definición dada por la norma ASTM D4814, o un carburante gasóleo, según la definición dada por la norma ASTM D975 o la norma europea EN590+A1.

[0261] Según otra realización, el carburante líquido es una gasolina, y en otra realización el carburante líquido es una gasolina sin plomo.

[0262] Según otra realización, el carburante líquido es un carburante gasóleo.

[0263] El carburante de tipo hidrocarburo puede ser un hidrocarburo preparado por un procedimiento de transformación de un gas en líquido para incluir, por ejemplo, hidrocarburos preparados por un procedimiento como el procedimiento de Fischer-Tropsch.

5 **[0264]** En ciertas realizaciones, el carburante utilizado en la presente invención es un carburante gasóleo, un biocarburante gasóleo, o combinaciones de estos.

[0265] El carburante de tipo diferente a un hidrocarburo puede ser una composición que contenga átomos de oxígeno que a menudo se llama un producto de oxigenación, que comprende un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un nitroalcano, o una de sus mezclas. El carburante de tipo diferente a un hidrocarburo puede comprender por ejemplo metanol, etanol, metil-t-butiléter, metiletilcetona, aceites y/o grasas transesterificadas de origen vegetal o animal como el éster metílico de colza y el éster metílico de soja y el nitrometano.

15 **[0266]** Las mezclas de carburantes de tipo hidrocarburo y de tipo diferente a un hidrocarburo pueden comprender, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol, carburante gasóleo y etano, carburante gasóleo y un aceite vegetal transesterificado como el éster metílico de colza y otros carburantes bioderivados.

[0267] En un modo de realización, el carburante líquido es una emulsión de agua en un carburante de tipo diferente a un hidrocarburo, un carburante de tipo diferente a un hidrocarburo o una de sus mezclas.

20 **[0268]** En varias realizaciones de esta invención, el carburante líquido puede tener un contenido en azufre, sobre una base ponderal que sea de 5000 ppm o menos, de 1000 ppm o menos, de 330 ppm o menos, de 220 ppm o menos, de 30 ppm o menos, o de 10 ppm o menos.

25 **[0269]** El carburante líquido de la invención está presente en un carburante aditivado según la invención en cantidad preponderante, es decir, generalmente superior al 95 % en peso, y en otros modos de realización está presente en cantidad superior al 97 % en peso, superior al 99,5 % en peso, o superior al 99,9 % en peso.

[0270] Los carburantes apropiados para la aplicación de la presente invención comprenden eventualmente uno o varios aditivos de rendimiento adicionales, solventes o diluyentes. Estos aditivos de rendimiento pueden ser de cualquier tipo y permiten por ejemplo la mejora de la distribución del carburante en el motor y/o la mejora del rendimiento del funcionamiento del motor y/o la mejora de la estabilidad del funcionamiento del motor.

35 **[0271]** Se pueden citar a título de ejemplo no limitativo los antioxidantes como el fenol estéricamente impedido, los aditivos detergentes y/o dispersantes como los detergentes nitrogenados o los succinimidas o incluso los agentes que mejoran la deformación por fluencia como un copolímero de anhídrido maleico y de estireno esterificado.

[0272] Las composiciones de la presente invención pueden además comprender uno o varios aditivos de rendimiento adicionales, solventes o diluyentes.

40 **[0273]** Los aditivos de rendimiento suplementarios pueden comprender: un antioxidante como un fenol de impedimento estérico o uno de sus derivados y/o una diarilamina o uno de sus derivados; un inhibidor de corrosión; y/o un aditivo detergente/dispersante, diferente al aditivo para carburante de la presente invención, como una poliéteramina o un detergente nitrogenado, en concreto, pero sin limitación, detergentes/dispersantes PIB-amina y
45 detergentes/dispersantes succinimida.

[0274] Los aditivos de rendimiento suplementarios también pueden cubrir: un agente que mejore la deformación por fluencia como un copolímero de anhídrido maleico y de estireno esterificado y/o un copolímero de etileno y de acetato de vinilo; un inhibidor de espuma y/o un agente antiespumante como un aceite de silicona, un desemulsificante como un alcohol polialcoxilado; un agente de untuosidad como un ácido graso carboxílico; un desactivador de metales como un triazol aromático o uno de sus derivados, en concreto, pero sin limitación, el benzotriazol; y/o un aditivo contra la recesión de los asientos de válvula tal como una sal sulfosuccinada de metal alcalino.

[0275] La cantidad total combinada de los compuestos aditivos de rendimiento adicionales presentes, en una base sin solvente/aceite, puede escalonarse del 0 o 0,01 % en peso al 65,50, incluso el 25 % en peso, o del 0,01 % en peso al 20 % en peso de la composición. Incluso si uno o varios de los otros aditivos de rendimiento pueden estar presentes, es corriente que los otros aditivos de rendimiento estén presentes en diferentes cantidades unos respecto de otros.

60 **[0276]** La invención se refiere igualmente a un procedimiento de uso de un motor de combustión interna que comprende una etapa de envío a dicho motor de un carburante y de una composición según la invención.

[0277] En un modo de realización, la composición de la invención se combina con el carburante por adición directa y el carburante aditivado se utiliza para hacer funcionar un motor equipado con un sistema de escape con un
65 FDP o un CSF.

[0278] El carburante aditivado que contiene la composición de la invención puede estar contenido en un depósito de carburante, transmitido al motor en el que se quema, y las partículas de óxido de hierro reducen la temperatura de oxidación del hollín recogido en el FDP.

5

[0279] En otra realización, se recurre al modo operatorio anterior, salvo que la composición de la invención se mantiene a bordo del aparato movida por el motor (por ejemplo un automóvil, un autobús, un camión, etc.) en un depósito para composición separado del carburante. En estas realizaciones, la composición se combina o mezcla con el carburante durante el funcionamiento del motor. Como en otras técnicas, también se puede añadir la composición de la invención al carburante y/o al depósito de carburante, y/o al nivel de los depósitos de carburante antes de llenar el depósito del vehículo motorizado.

10

[0280] La composición de la invención puede añadirse al carburante en una cantidad tal que el contenido másico del hierro esté comprendido de 1 ppm a 50 ppm, y preferentemente de 2 ppm a 20 ppm en hierro metal respecto de la masa total del carburante.

15

[0281] Cuando la invención se utiliza como composición de carburante líquido para un motor de combustión interna, los motores de combustión interna apropiados incluyen los motores de encendido por chispa y los motores de encendido por compresión; los ciclos a 2 tiempos o a 4 tiempos; un carburante líquido obtenido por inyección directa, inyección indirecta, inyección por tobera y carburador; los sistemas corrientes de inyector de riel y de inyector-bomba; los motores para vehículos ligeros (por ejemplo coches tipo turismo) y vehículos pesados (por ejemplo camiones comerciales); y los motores que funcionan con carburantes de tipo hidrocarburo y de otro tipo diferente a un hidrocarburo y mezclas de estos. Los motores pueden formar parte de los sistemas de emisión integrada que contengan elementos como los sistemas EGR; un tratamiento posterior, incluido un catalizador de tres vías, un catalizador de oxidación, absorbentes de NOx y catalizadores, piezas para partículas catalizadas y no catalizadas; una distribución variable; y una sincronización de inyección y una configuración del caudal.

20

25

[0282] Se sabe que algunos de los productos descritos más arriba pueden interactuar en la formulación final, de forma que los constituyentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Los productos así formados, en concreto los productos formados con ayuda de la composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser descritos fácilmente. Sin embargo, todas estas variantes y todos estos productos de reacción entran en el marco de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada por mezcla de los constituyentes descritos más arriba.

30

35 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de dispersiones

Dispensión 1A

40

Preparación de la solución de los precursores de hierro

[0283] Se prepara un litro de solución de la siguiente manera: 576 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se mezclan con 99,4 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. La mezcla se completa con agua destilada para obtener un litro de solución. La concentración final de esta solución de precursores de hierro es de 1,5 mol.L-1 en Fe.

45

Preparación de la solución de sosa

[0284] Una solución de NaOH a 6 mol.L-1 se prepara de la siguiente manera: 240 g de pastillas de sosa se diluyen en agua destilada para obtener un litro de solución.

50

[0285] En un reactor de un litro equipado con un sistema de agitación, se introduce un pie de cuba compuesto por 400 mL de solución de nitrato de sodio NaNO_3 a 3 mol.L-1. El pH de la solución se ajusta a 11 con ayuda de algunas gotas de sosa a 6 mol/L. La formación del precipitado se hace mediante adición simultánea de la solución de precursores de hierro y de la solución de sosa preparados anteriormente. Los caudales de introducción de esos dos reactivos se ajustan de forma que el pH se mantenga constante e igual a 11 a temperatura ambiente.

55

[0286] 823,8 g de la solución obtenida por precipitación (ya sea 21,75 g de un equivalente Fe_2O_3 o incluso 0,27 mol de Fe) previamente neutralizada en una solución que contiene 24,1 g de ácido isoesteárico (Prisorine 3501, fracción proporcionada por Croda) y 106,4 g de Isopar L. La suspensión se introduce en un reactor de doble envoltura equipado con un baño termostático y dotado de un agitador. El conjunto reaccional se lleva a 90 °C durante 4h.

60

[0287] Tras enfriamiento, se transfiere la mezcla a una probeta. Se observa una segregación y se recoge una fase acuosa de 500 mL y una fase orgánica de 100 mL.

65

[0288] Esta dispersión orgánica posee un contenido másico de hierro del 10 %, expresado en masa de hierro metal respecto de la masa total de la dispersión recogida. El contenido de hierro se determina mediante análisis por fluorescencia de rayos X directamente en la dispersión. Esta misma técnica se usa en los siguientes ejemplos para controlar el contenido de hierro.

5

Dispersión 1B

Preparación de la solución de los precursores de hierro

10 **[0289]** Se prepara un litro de solución de la siguiente manera: 576 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se mezclan con 99,4 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. La mezcla se completa con agua destilada para obtener un litro de solución. La concentración final de esta solución de precursores de hierro es de 1,5 mol.L⁻¹ en Fe.

Preparación de la solución de sosa

15

[0290] Una solución de NaOH a 6 mol.L⁻¹ se prepara de la siguiente manera: 240 g de pastillas de sosa se diluyen en agua destilada para obtener un litro de solución.

20 **[0291]** En un reactor de un litro equipado con un sistema de agitación, se introduce un pie de cuba compuesto por 400 mL de solución de nitrato de sodio NaNO_3 a 3 mol.L⁻¹. El pH de la solución se ajusta a 13 con ayuda de algunas gotas de sosa a 6 mol/L. La formación del precipitado se hace mediante adición simultánea de la solución de precursores de hierro y de la solución de sosa preparados anteriormente. Los caudales de introducción de esos dos reactivos se ajustan de forma que el pH se mantenga constante e igual a 13 a temperatura ambiente.

25 **[0292]** Se vuelven a dispersar 823,8 g de la solución obtenida por precipitación (es decir 21,75 g de un equivalente Fe_2O_3 o incluso 0,27 mol de Fe) previamente neutralizada en una solución que contiene 24,1 g de ácido isoesteárico (Prisorine 3501, fracción proporcionada por Croda) y 106,4 g de Isopar L. La suspensión se introduce en un reactor de doble envoltura equipado con un baño termostático y dotado de un agitador. El conjunto reaccional se lleva a 90 °C durante 4h.

30

[0293] Tras enfriamiento, se transfiere la mezcla a una probeta. Se observa una segregación y se recoge una fase acuosa de 500 mL y una fase orgánica de 100 mL.

35 **[0294]** Esta dispersión orgánica posee un contenido másico de hierro del 10 %, expresado en masa de hierro metal respecto de la masa total de la dispersión recogida.

Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

40 **[0295]** El análisis por DRX de las dispersiones del ejemplo 1 se realizó según las indicaciones dadas en la descripción.

[0296] Se constata que los picos de los difractogramas de la dispersión 1A y de la dispersión 1B corresponden bien a los picos de difracción DRX característicos de la fase cristalizada magnetita y/o maghemita (ficha ICDD 01-088-0315).

45

[0297] El cálculo del tamaño de cristalita según el procedimiento presentado anteriormente conduce a tamaños de cristalita respectivamente de 9 nm para la dispersión 1A y de 4 nm para la dispersión 1B.

Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

50

[0298] El análisis por MET se realizó según las indicaciones dadas en la descripción.

[0299] Las características resultantes de este recuento en MET: porcentaje de partículas inferiores a 7 nm, Φ_{50} , índice de polidispersidad P_n tales como se definen en la descripción se indican en la Tabla 1.

55

Tabla 1: Caracterización por MET de las dispersiones del ejemplo 1

	% de partículas < 7 nm	Φ_{50} (nm)	P_n
Dispersión 1A	72 %	5,7 nm	0,35
Dispersión 1B	95 %	3,8 nm	0,35

Caracterización por difusión dinámica de la luz (DDL)

60 **[0300]** El análisis por DDL se realizó según las indicaciones dadas en la descripción. Los diámetros

hemodinámicos medios D_h en intensidad están indicados en la Tabla 2.

Tabla 2: Caracterización por DDL de las dispersiones del ejemplo 1

	D_h (nm)
Dispersión 1A	22
Dispersión 1B	11,6

5 **Ejemplo 2: Preparación de composiciones detergentes**

Ejemplo 2A

10 **[0301]** Se prepara una composición detergente, constituida por una sal de amonio cuaternario de succinimida derivada de succinimida de dimetilaminopropilamina, alcohol 2-etilhexílico y ácido acético y se somete a una cuaternización por óxido de propileno y se prepara por un procedimiento esencialmente similar al descrito en el ejemplo Q-1 anterior.

Ejemplo 2B

15 **[0302]** Se prepara una composición detergente mezclando 50 partes en peso de la sal de amonio cuaternario de succinimida del ejemplo 2A con 18 partes en peso de un detergente oxigenado, calculándose todas las partes en peso sin solvente. La mezcla de constituyentes se efectúa en las condiciones ambientales. El detergente oxigenado es un anhídrido de poliisobutileno succínico derivado de poliisobutileno de alto contenido de vinilideno de masa
20 molecular media en número igual a 1000 y de anhídrido maleico y se prepara mediante un procedimiento esencialmente similar al descrito en el ejemplo O-1.

Ejemplo 2C

25 **[0303]** Se prepara una composición detergente según los modos operativos del ejemplo 2B, excepto que se usan 35 partes en peso de la sal de amonio cuaternario de succinimida con 9 partes en peso del detergente oxigenado, calculándose todas las partes en peso sobre un base sin solvente.

Ejemplo 2D

30 **[0304]** Se prepara una composición detergente según los modos operativos del ejemplo 2B, excepto que el detergente oxigenado se hidroliza por reacción con agua para formar un ácido poliisobutileno succínico preparado por un procedimiento sustancialmente similar al descrito en el ejemplo O-2.

Ejemplo 2E

35 **[0305]** Se prepara una composición detergente según los modos operativos del ejemplo 2A, excepto que la sal de amonio cuaternario de succinimida se deriva de succinimida de dimetilaminopropilamina y de sulfato de dimetilo y se prepara mediante un procedimiento sustancialmente similar al descrito en el ejemplo Q-2 excepto que está presente
40 más solvente para dar una mezcla que tiene un nivel de sustancias activas del 65 % en peso en solvente nafta de petróleo.

Ejemplo 2F

45 **[0306]** Se prepara una composición detergente según los modos operativos del ejemplo 2C, excepto que el detergente oxigenado se hidroliza por reacción con agua para formar un ácido poliisobutileno succínico preparado por un procedimiento sustancialmente similar al descrito en el ejemplo O-2.

Ejemplo 3: Preparación de composiciones de aditivos de combustible

50 **[0307]** Ocho composiciones de aditivo de combustible (3A a 3I) que consisten en unas mezclas de las dispersiones 1A o 1B del ejemplo 1 y unos detergentes de los ejemplos 2A o 2F se preparan mezclando a temperatura ambiente cada líquido en proporciones controladas.

55 **[0308]** Así, se mezclan 42,78 g de dispersión 1A con 32,08 g del detergente del ejemplo 2 F y 25,13 g de solvente, siendo dicho solvente una mezcla de ISOPAR y 2-etilhexanol. La mezcla se mantiene en agitación a 120 vueltas por minuto. La agitación de la mezcla se mantiene durante 30 minutos y la calidad de la mezcla se controla midiendo el contenido de hierro en la parte superior e inferior del líquido obtenido.

60 **[0309]** Al final de los 30 minutos de agitación, el contenido de hierro en la parte superior e inferior del líquido

es idéntico. Esta composición aditiva, denominada en lo sucesivo composición 3B, contiene un 4,3 % en peso de hierro metal.

[0310] Las otras composiciones se preparan de la misma manera usando unas cantidades controladas de dispersiones 1A o 1B, detergentes del ejemplo 2A o 2F y cualquier solvente.

[0311] La Tabla 3 muestra las cantidades de cada componente para las diferentes composiciones, así como su contenido de hierro.

10

Tabla 3: composición de aditivos y contenido de hierro

composición	dispersión (g)		detergente (g)		solvente (g)	% másico de Fe
	Ejemplo 1A	Ejemplo 1B	Ejemplo 2A	Ejemplo 2F		
3A	100	-	-	-		10,0
3B	42,78	-	-	32,08	25,13	4,3
3C	53,50	-	-	26,03	20,47	5,4
3D	64,88	-	-	19,72	15,40	6,5
3E	-	42,84	-	32,12	25,03	4,3
3F	-	53,50	-	26,03	20,47	5,4
3G	-	65,29	-	19,72	15,30	6,5
3H	-	64,07	35,93		-	6,4
3I	-	73,27	26,73	-	-	7,3

Ejemplo 4: Estabilidad de las composiciones en un combustible diésel

[0312] Se prepara un combustible aditivo para medir la estabilidad de las composiciones según la invención con dicho combustible. Para esto, se agrega al combustible una cierta cantidad de composición para alcanzar una concentración de masa de 7 ppm de hierro metálico en el combustible. Después se calienta de forma continua el combustible aditivo a 70 °C y se cuantifica la duración de estabilidad de la composición de aditivo.

[0313] La composición de aditivo se considera como estable cuando el contenido de hierro en el combustible no ha disminuido en más del 10 %.

[0314] El combustible utilizado aquí es un combustible que contiene aproximadamente el 11 % en masa de biocombustible (éster metílico de ácido graso o FAME) (Tabla 4).

25

Tabla 4: Características principales del combustible B10

Carburante		B10
composición		
Aromático	% masa	24
Poli-aromático	% masa	4
EMAG	% volumen/volumen	10,8
Azufre	mg/kg	5
Residuo de carbono (sobre el residuo 10 % de destilación)	%masa/%masa	< 0,2
Cobre	mg/kg	0
Zinc	mg/kg	0

[0315] Una cantidad precisa de cada una de las composiciones de aditivo a 250 ml de combustible para obtener, después de la homogeneización, 7 ppm de hierro metálico en el combustible y la posible presencia de una o varias moléculas de detergente según la composición añadida:

30

- * composición 3A: 14,8 mg
- * composición 3B: 25,9 mg
- * composición 3C: 22,0 mg
- * composición 3D: 19,3 mg

- * composición 3E: 25,9 mg
- * composición 3F: 22,0 mg
- * composición 3G: 19,2 mg
- * composición 3H: 23,1 mg
- 5 * composición 3I: 20,2 mg.

[0316] La evolución del contenido de hierro en el combustible se cuantifica por medio de un muestreo regular de un volumen de 20 ml de combustible en la parte superior del combustible. Este volumen, una vez filtrado a 0,2 µm, se analiza por Fluorescencia X para determinar el contenido de hierro.

10

Tabla 5: Estabilidad en combustible a 70 °C (en días)

Aditivo de combustible	Estabilidad en el combustible
composición 3A	1
composición 3B	> 50*
composición 3C	> 50*
composición 3D	> 50*
composición 3E	> 50*
composición 3F	> 50*
composición 3G	> 50*
composición 3H	> 50*
composición 3I	> 50*

* «> x» significa que la prueba se detuvo voluntariamente después de x días a 70 °C, sin observar en x días de evolución significativa del %Fe

[0317] Se observa (Tabla 5) que las composiciones 3B a 3I según la invención presentan una estabilidad significativamente mayor con respecto a la composición 3A sin detergente, puesto que no se mide ninguna disminución en el contenido de hierro después de 50 días de calentamiento continuo a 70 °C de los combustibles con aditivos. La estabilidad de las composiciones según la invención es, por lo tanto, superior a 50 días a 70 °C.

Ejemplo 5: Compatibilidad del combustible y de las composiciones de aditivo

20 **[0318]** La compatibilidad del combustible de tipo B10 utilizado en el ejemplo 4 se mide con la adición de las composiciones de aditivo del ejemplo 3 (3A, 3B, 3C, 3D, 3E, 3F y 3G).

[0319] Para esto, se agrega al combustible una cierta cantidad de dispersión para alcanzar una concentración de masa de 7 ppm de hierro metálico en el combustible, según el mismo protocolo que el descrito en el ejemplo 4.

25

[0320] La compatibilidad del combustible se evaluó utilizando la norma NF EN 15751 (Combustibles para automóviles - ésteres metálicos de ácidos grasos (EMAG) y mezclas con diésel - Determinación de la estabilidad con la oxidación mediante el procedimiento de oxidación acelerada).

30 **[0321]** Para esta prueba, un flujo de aire seco (10 L/h) burbujea en 7,5 g de combustible calentado a 110 °C. Los vapores producidos durante el proceso de oxidación son arrastrados por el aire en una célula que contiene agua desmineralizada y un electrodo que mide la conductividad del agua. Este electrodo está conectado a un sistema de medición y registro. Este sistema indica el final del período de inducción cuando la conductividad del agua aumenta rápidamente. Este rápido aumento de la conductividad es causado por la solubilización en agua de los ácidos
35 carboxílicos volátiles formados durante el proceso de oxidación del combustible.

[0322] La Tabla 6 muestra que en presencia de las composiciones que contienen un detergente que contiene al menos una sal de amonio cuaternario (composiciones 3B a 3I), el tiempo de inducción del combustible aditivo es mayor que para el combustible aditivo de la composición 3A sola (que no contiene detergente de tipo amonio
40 cuaternario), lo que refleja una menor oxidación del combustible y, por lo tanto, una mejor compatibilidad.

Tabla 6: Tiempo de inducción de combustible con y sin FBC

	Tiempo de inducción (h)
composición 3A	35,6
composición 3B	42,2
composición 3C	40,9
composición 3D	39,8
composición 3E	41,7
composición 3F	39,8
composición 3G	37,9
composición 3H	37,4
composición 3I	36,7

Ejemplo 6: Prueba motor de regeneración de un filtro de partículas

- 5 **[0323]** La eficacia de las dispersiones descritas en los ejemplos anteriores para regenerar un filtro de partículas (FAP) se ha medido a través de pruebas de motor de regeneración de FAP. Para esto un motor diésel proporcionado por el grupo Volkswagen (4 cilindros, 2 litro, turbocompresor con refrigeración de aire, 81 kW) se ha utilizado en un banco de prueba de motor.
- 10 **[0324]** La línea de escape más abajo es una línea comercial compuesta de un catalizador de oxidación que contiene una capa de lavado de platino y alúmina seguida de un FAP de carburo de silicio (FAP: volumen total 2,52 L, diámetro 5,66 pulgadas, longitud 5,87 pulgadas).
- [0325]** El carburante utilizado es un carburante comercial que cumple la norma EN590 DIN 51628 que contiene
15 menos de 10 ppm de azufre y que contiene el 7 % en volumen de EMAG.
- [0326]** Para estas pruebas, el combustible es aditivado con las diferentes composiciones 3B y 3E del ejemplo 3. El contenido de la composición añadida se ajusta para añadir al combustible una cantidad de composición correspondiente a 7 ppm en peso (composición 3B) o 5 ppm en peso (composición 3E) de hierro expresado en forma
20 de hierro metálico con respecto a la masa total de combustible. A título de comparación, se ha realizado una tercera prueba con el mismo combustible pero sin aditivo de composición.
- [0327]** La prueba se realiza en dos etapas sucesivas: una etapa de carga del FAP, seguida de una etapa de regeneración de este. Las condiciones de estas dos etapas son rigurosamente idénticas para las tres pruebas, aparte
25 del combustible utilizado (aditivado o no).
- [0328]** La fase de carga se efectúa haciendo funcionar el motor a un régimen de 3000 vueltas/minuto (rpm) y utilizando un par de 45 Nm durante aproximadamente 6 horas. Esta fase de carga se para cuando 12 g de fases particulares se cargan en el FAP. Durante esta fase la temperatura de los gases más arriba del FAP es de 230 a
30 235 °C. En estas condiciones las emisiones de partículas son de aproximadamente 2 g/h.
- [0329]** Después de esta fase de carga, el FAP se desmonta y se pesa para controlar la masa de partículas cargadas durante esta fase (cantidad de fase de partículas en el FAP después de cargar la Tabla 7).
- 35 **[0330]** El FAP se vuelve a subir al banco y se calienta por el motor que vuelve a ponerse 30 minutos en las condiciones de funcionamiento de la carga (3000 rpm/45 Nm).
- [0331]** Las condiciones de motor se modifican a continuación (par 80 Nm/2000 rpm) y se controla una post-inyección mediante la unidad electrónica central del motor (ECU), lo que permite aumentar la temperatura más arriba del FAP a 450 °C y activar la regeneración del FAP. Estas condiciones se mantienen durante 35 minutos (2100 segundos), este tiempo empieza a contar a partir de la activación de la post-inyección.
- 45 **[0332]** La eficacia de regeneración del FAP se mide a través de dos parámetros:
- el % de hollín quemado, que corresponde a la tasa de combustión de hollín calculada en cada instante t en función de la reducción de la pérdida de carga $\Delta P(t)$:

$$\% \text{ hollín quemado} = \frac{\Delta P(\text{inicio de regeneración}) - \Delta P(t)}{\Delta P(t) \Delta P(\text{inicio de regeneración})} \times 100$$

100 % de hollín quemado correspondiente a la estabilización de la pérdida de carga al nivel más bajo observado en estas condiciones con un FAP que no contiene hollín. En el caso de las pruebas realizadas con el combustible 5 aditivado, la pérdida de carga se estabiliza antes del final de la prueba de regeneración, lo que permite calcular este criterio. En el caso de la prueba con el combustible no aditivado, la pérdida de carga permanece elevada y no estabilizada lo que no permite calcular este criterio.

10 - la masa de partículas quemadas durante la regeneración, calculada a partir del pesaje del FAP antes de la carga, tras la carga y al final de la regeneración.

[0333] De forma general, cuanto más elevados son estos parámetros, más eficaz es la regeneración.

[0334] Los resultados se reagrupan en la tabla 7.

15

Tabla 7

Presencia de un aditivo en el combustible	ninguno	3B	3E
Contenido en hierro en el combustible (Fe ppm peso)	0	7	5
Cantidad de fase particular en el FAP después de la carga (g)	12,2	12,4	12,0
Cantidad de hierro en el FAP resultante del aditivo (g) *	0	0,18	0,12
Partículas quemadas durante la regeneración (35 minutos) (g)	2,2	12,0	11,5
Partículas quemadas durante la regeneración (35 minutos) (%)	18	97	96
Pérdida de carga al comienzo de la regeneración (mbares)	87,1	82,1	85,9
Pérdida de carga al cabo de 35 minutos a 450 °C (mbares)	65,6	30,4	30,3
% hollín quemado después de 5 minutos de regeneración	-	43,4	45,9
% hollín quemado después de 10 minutos de regeneración	-	82,8	83,7
% hollín quemado después de 15 minutos de regeneración	-	95,3	95,0
% hollín quemado después de 20 minutos de regeneración	-	98,7	98,1
% hollín quemado después de 35 minutos de regeneración	-	100	100
* calculado considerando una carga del FAP durante 6 horas con un consumo de combustible de 4 kg/h			

20 **[0335]** Se observa que la presencia de un aditivo en el combustible permite obtener la regeneración del FAP a 450 °C ya que del 96 al 97 % del hollín se quema después de 35 minutos a 450 °C, mientras que en ausencia de aditivo solo se quema el 18 % del hollín. Es lo mismo si se observa la pérdida de carga en el FAP, que se reduce en gran medida en presencia de aditivo: cae en los dos casos de aproximadamente 83 - 86 mbares a aproximadamente 30 mbares, mientras que sin aditivo la pérdida de carga después de 35 minutos a 450 °C permanece superior a 65 mbares, lo que resulta en una regeneración completa.

25 **[0336]** Cuando se comparan las composiciones 3B y 3E, se observa que estas dos composiciones conducen a unas cinéticas de combustión cercanas si se observa la evolución de la pérdida de carga en diferentes tiempos a través del cálculo % de hollín quemado (5, 10, 15, 20 o 35 minutos) de la regeneración a 450 °C. Sin embargo, esta eficacia se obtiene con una cantidad menor de aditivo (aquí 5 ppm de hierro metálico) para el aditivo preparado a partir de la dispersión que contiene cristallitos de tipo magnetita y/o maghemita de menor tamaño (aquí 4 nm para la 30 composición 3E). Cuando el tamaño de los cristallitos es de 9 nm (composición 3B), la cantidad que se va a introducir corresponde a un contenido de hierro metálico de 7 ppm en peso.

35 **[0337]** El conjunto de los ejemplos ilustra que las composiciones que contienen cristallitos de tipo magnetita y/o maghemita de pequeño tamaño (típicamente 4 nm) pueden ser muy eficaces a dosis bajas sin degradar significativamente el combustible.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición que comprende una dispersión y un detergente que comprende una sal de amonio cuaternario, comprendiendo dicha dispersión:
- 5 - una fase orgánica;
 - al menos un agente anfífilo; y
 - unos objetos sólidos dispersados en la fase orgánica, en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos por un compuesto de hierro en forma cristalizada, tales que dichas partículas presentan un tamaño medio \bar{D}_{DRX} inferior o igual a 12 nm medido por difracción de rayos X,
- 10 a título de aditivo de combustible para motores de combustión interna para ayudar con la regeneración de un FAP.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que la composición comprende además un aditivo detergente oxigenado.
- 15 3. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la sal de amonio cuaternario comprende el producto de reacción:
- 20 (i) de al menos un compuesto que puede comprender:
- (a) el producto de condensación de un agente de acilación con sustitución hidrocarbonada y un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensar el agente de acilación, teniendo el producto de condensación al menos una función de amina terciaria;
- 25 (b) una amina con sustitución polialceno que tiene al menos una función de amina terciaria; y
 (c) un producto de reacción de Mannich que consta al menos de una función de amina terciaria, estando el producto de reacción de Mannich derivado de un fenol con sustitución hidrocarbonada, un aldehído y una amina; y
- (ii) de un agente de cuaternización adecuado para convertir la función de amina terciaria del compuesto (i) en nitrógeno cuaternario.
- 30 4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la sal de amonio cuaternario comprende el producto de reacción:
- 35 (i) del producto de condensación de un agente de acilación con sustitución hidrocarbonada y un compuesto que consta de un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensar el agente de acilación, teniendo el producto de condensación al menos una función de amina terciaria; y
 (ii) de un agente de cuaternización que comprende unos sulfatos de dialquilo, los halogenuros de bencilo, los carbonatos con sustitución hidrocarbonada; los epóxidos con sustitución hidrocarbonada en combinación con un ácido o mezclas de estos.
- 40 5. Utilización según la reivindicación 4, en la que el agente de acilación con sustitución hidrocarbonada es el anhídrido poliisobutileno succínico y el compuesto que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensar dicho agente de acilación se selecciona entre la dimetilaminopropilamina, la N-metil-1,3-diaminopropano, la N,N-dimetilaminopropilamina, la N,N-dietilaminopropilamina, la N,N-dimetilaminoetilamina, la dietilentriamina, la dipropilentriamina, la dibutilentriamina, la trietilentetraamina, la tetraetilenpentaamina, la pentaetilen-hexaamina, la hexametilentetraamina y la bis(hexametileno)triamina.
- 45 6. Utilización según la reivindicación 2 a 5, en la que el aditivo detergente oxigenado es un compuesto poliisobutileno que consta de un grupo de cabeza anhídrido succínico o ácido succínico.
- 50 7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio \bar{D}_{DRX} de las partículas es inferior o igual a 8 nm.
- 55 8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fase orgánica de la dispersión es a base de un hidrocarburo apolar.
9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente anfífilo es un ácido carboxílico que consta generalmente de 10 a 50 átomos de carbono, de preferencia de 10 a 25 átomos de carbono.
- 60 10. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos el 80 % en número de las partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 12 nm medido por microscopía de transmisión, más particularmente inferior o igual a 8 nm.
- 65 11. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas poseen un

diámetro medio Φ_{50} comprendido preferentemente entre 3 nm y 12 nm y, más concretamente entre 4 nm y 10 nm.

12. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los objetos sólidos de la invención presentan un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 50 nm, preferentemente inferior o igual a 30 nm, 5 preferentemente inferior o igual a 20 nm, ventajosamente inferior o igual a 16 nm, medido por difusión dinámica de la luz.

13. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación molar entre el número de moles de agente anfífilo y el número de moles de hierro está comprendida de 0,2 a 1, preferentemente 10 comprendida de 0,2 a 0,8.

14. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el contenido en hierro está comprendido entre el 0,05 % y 25 %, más particularmente entre el 2 % y el 15 %, siendo expresada esta concentración en % peso de hierro metal con respecto al peso total de dicha composición.