

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 820**

51 Int. Cl.:

C08F 8/46 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 10/08 (2006.01)

C10L 1/2383 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2008 PCT/EP2008/005628**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2009 WO09010225**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2008 E 08773951 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2176305**

54 Título: **Proceso para preparar polialquencil succinimidias y uso de las mismas como detergentes para combustibles**

30 Prioridad:

18.07.2007 IT MI20071446

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

30.04.2020

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**RAUSA, RICCARDO y
PEDICILLO, ARCANGELO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 757 820 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

Proceso para preparar polialquenoil succinimidado y uso de las mismas como detergentes para combustibles

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polibutenil succinimidado y al uso de las mismas como detergentes para combustibles.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polibutenil succinimidado de bajo peso molecular y al uso de las mismas como detergentes en combustibles de destilado ligero o destilado
10 medio tales como combustible diesel, aceite de calefacción doméstico, queroseno, combustible para aviones, combustibles para turbinas de gas, etc.

Incluso más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de poliisobutenil succinimidado de bajo peso molecular y al uso de las mismas como detergentes para combustibles.

15 En la presente descripción, todas las condiciones indicadas en el texto se deberían considerar condiciones preferentes incluso si no se declara de forma expresa.

Se conoce el uso de pequeñas cantidades de diversos aditivos para mejorar las propiedades y/o los rendimientos de los combustibles de gasolina y los destilados medios. Se usan pequeñas cantidades de agentes dispersantes, por ejemplo, para mejorar la limpieza de los motores y, por lo tanto, obtener con el tiempo una reducción en la emisión de las sustancias nocivas que se forman durante la combustión del combustible.

20 En los motores de combustión interna, la formación de residuos conduce a la acumulación de depósitos principalmente en los inyectores con la consiguiente combustión imperfecta de combustible, con todas las consecuencias que derivan de la misma (aumento de emisiones, mayor consumo de combustible, etc.). Al mismo tiempo, se usan otros aditivos en estos combustibles, por ejemplo: antioxidantes, inhibidores de la corrosión, agentes antiespumantes, etc.

25 Entre los aditivos de detergentes conocidos, se utilizan agentes de acilación de polialquenoilo que contienen posiblemente un grupo imida. Estos compuestos se preparan por lo general mediante síntesis clásica, usando intermedios clorados, o por reacción térmica directa de un polialqueno "reactivo", caracterizado por dobles enlaces terminales de tipo vinilideno, con un enófilo, a una temperatura superior a 150 °C, por lo general superior a 200 °C, posiblemente seguido de reacción con una amina que tiene al menos un grupo amínico primario que puede reaccionar para formar el grupo imida. Algunos ejemplos de procesos para la preparación de estos agentes de acilación de polialquenoilo se proporcionan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.172.892, 3.912.764, 4.086.251 y 4.152.499.

30 Además, el documento de Patente WO9747666 describe un proceso para preparar un derivado carboxilado sustituido haciendo reaccionar una poliolefina en la que al menos un 35 % de los enlaces insaturados son grupos vinilo y/o vinilideno con un exceso molar de un compuesto carboxílico insaturado a una temperatura elevada. El proceso consiste en (a) hacer reaccionar en una etapa inicial suave la poliolefina con el compuesto carboxílico en ausencia de cualquier otro aditivo ácido o catalítico a una temperatura en el intervalo de 140-202 °C hasta que hayan reaccionado al menos un 30 % de los grupos vinilo y/o vinilideno de la poliolefina con el compuesto carboxílico, y (b)
35 continuar la reacción en una etapa posterior severa en la que se permite que la temperatura se eleve al menos 10 °C por encima de la temperatura máxima de la etapa (a) de modo que la temperatura no sea superior a 250 °C en esta etapa severa.

40 El documento de Patente EP0602863 describe agentes de succinilación de hidrocarbilo puro, derivados sustancialmente puros de los mismos, para un método de preparación de agentes de succinilación sustituidos puros y sus derivados, y para el uso de los mismos como aditivos para combustibles y lubricantes. Estos se producen haciendo reaccionar un polímero olefínico tal como poli(iso)butileno con anhídrido maleico para formar un agente de succinilación sustituido con hidrocarbilo que a continuación se limpia mediante extracción con disolvente para retirar cualquier impureza en el mismo antes de su uso en otras reacciones.

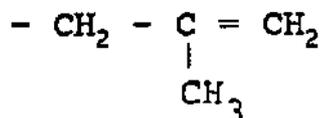
45 El documento de Patente EP0587381 describe un agente de acilación sustituido obtenible haciendo reaccionar un polímero que comprende poli(iso)buteno con un enófilo en el que al menos un 50 % de los enlaces insaturados en el reactivo de poli(iso)buteno terminan en un grupo =CH₂ que forma el componente altamente reactivo (HRPIB) del mismo. El peso molecular promedio en número (Mn) del HRPIB es al menos 750 y la relación de sustitución del agente de acilación sustituido, que está libre de cloro, es < 1,3.

50 El documento de Patente EP0457599 describe agentes de acilación succínicos sustituidos con polibutenilo formados haciendo reaccionar (a) un reactivo ácido representado por la fórmula general



en la que R y R' son independientemente -OH, -O-alquilo inferior, un átomo de halógeno, o tomados en conjunto, son un átomo de oxígeno individual, con (b) un polímero compuesto principal o completamente por poliisobuteno, teniendo al menos un 50 % del contenido de poliisobuteno del polímero un grupo terminal representado por la fórmula

5



La relación molar de reactivo ácido:polímero es al menos 1:1; y la mezcla de reacción se mantiene a presión superatmosférica durante al menos una parte sustancial del período de reacción.

10

El documento de Patente EP0355895 describe un proceso para la preparación de anhídridos succínicos sustituidos con poliolefina esencialmente libres de cloro y en el que la relación molar media de grupos succínico con respecto a cadenas de poliolefina es mayor de 1,3:1, que comprende calentar una poliolefina con un exceso molar de anhídrido maleico, conteniendo la poliolefina al menos un 70 % de las agrupaciones terminales en una estructura que tiene un enlace alfa olefínico y/o estructuras en equilibrio con tales estructuras alfa olefínicas.

15

El documento de Patente EP0629688 describe aditivos solubles en aceite con propiedades dispersantes inertes frente a los fluoroelastómeros, preparados por reacción de una alquil o alquencil disuccinimida con un anhídrido de ácido alifático dicarboxílico insaturado o el ácido correspondiente. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 130 y 170 °C. La relación molar de anhídrido con respecto a disuccinimida está entre 1,05 y 1,95.

20

Sin embargo, en el caso de los productos obtenidos mediante un proceso térmico, si se desea un producto libre de cloro, los procesos de preparación de la técnica conocida se caracterizan, cuando se llevan a cabo a temperaturas relativamente bajas (aproximadamente 200 °C), por la desventaja de que tienen tiempos prolongados de reacción y rendimientos bastante bajos y, en cualquier caso, proporcionan un producto con un bajo grado de funcionalización.

25

El Solicitante ha descubierto un aditivo de detergente para combustibles tales como "destilados ligeros" y "destilados medios", seleccionado entre el grupo de polialquencil succinimidadas, que tiene un alto grado de funcionalización que lo hace particularmente eficaz para esta función, como se ilustra en los ejemplos adjuntos.

30

Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polibutenil succinimidadas producidas partiendo de anhídridos polibutenil succínicos que tienen un peso molecular promedio en número, Mn, que varía de aproximadamente 510 a 1.500 y un grado de funcionalización (FD) mayor que 1, que varía por lo general de 1,50 a 2,50. El grado de funcionalización se calcula de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.952.328.

35

Alternativamente, el grado de funcionalización de los anhídridos polibutenil succínicos se puede calcular más directa y específicamente, mediante RMN ¹H (FD_{RMN}), por determinación, en la mezcla de reacción, de la formación de los diversos aductos de anhídrido, usando la siguiente fórmula:

40

$$\text{FD}_{\text{RMN}}: (A / 2 + B + 2C + 2D) / (A / 2 + B + C + D)$$

en la que A y B son las áreas de los anhídridos monofuncionalizados y C y D son las de los anhídridos difuncionalizados, calculadas a partir de las resonancias atribuidas en los espectros de RMN, de acuerdo con lo que se informa en la bibliografía (Tessier M., Marechal E.; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998; 26: 785-810). En este caso, el FD_{RMN} de los productos puede variar de 1 a 2, preferentemente de 1,2 a 1,9.

45

Más específicamente, un objeto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polibutenil succinimidadas que comprende:

50

a. hacer reaccionar un poliisobuteno (PIB) o polibuteno-1 reactivo que tiene un contenido de grupos vinilideno terminales de al menos un 45 % y un peso molecular promedio en número que varía de 800 a 1.000, con un enófilo seleccionado entre anhídrido maleico o ácido maleico, a una temperatura de 180 a 300 °C a presión ambiente o en atmósfera de nitrógeno a una presión que varía de 0,1 a 1 MPa;

55

b. llevar a cabo la reacción térmicamente durante un tiempo suficiente para obtener una conversión de los grupos terminales vinilideno mayor que un 10 %;

c. completar la reacción en presencia de un acelerador de reacción que consiste en SnCl₂·2H₂O;

d. hacer reaccionar, a una temperatura que varía de 100 a 200 °C, el producto de reacción de la etapa (c), el anhídrido polibutenil succínico, con una poliamina seleccionada entre las que tienen la fórmula general

60



en la que n es un número entero que varía de 1 a 10.

5 De acuerdo con la presente invención, la mezcla de reactivos de la primera fase de reacción (a)-(b) se introduce en un reactor, adecuado para llevar a cabo reacciones discontinuas, de cualquier forma conveniente antes de calentar a la temperatura de reacción. Los reactivos, por ejemplo, pueden cargarse simultánea o secuencialmente en cualquier orden o mezclarse previamente en un recipiente de mezcla y a continuación transferirse al recipiente de reacción. Alternativamente, la reacción de la fase (a)-(b) se puede llevar a cabo a cabo de forma continua.

10 La reacción se completa a continuación (fase c) en presencia de un acelerador de reacción que consiste en $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

15 El acelerador de reacción se añade a la mezcla de reacción cuando la conversión de los grupos terminales vinilideno del polibutenilo reactivo varía de un 20 a un 90 %, preferentemente de un 30 a un 80 %. El acelerador se añade a la mezcla de reacción en cantidades que corresponden a una concentración porcentual molar, referida a los dobles enlaces reactivos del polibutenilo, que varía de un 0,2 a un 1,5 %, preferentemente de un 0,5 a un 1,1 %.

20 La reacción de las fases (a)-(b) y (c) se puede llevar a cabo a cabo sin disolvente y los productos de reacción se pueden recuperar después de llevar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Los productos recuperados se usan posteriormente para la reacción de la etapa (d). Alternativamente, la reacción de la etapa (d) se puede efectuar en el mismo entorno de reacción que las fases (a)-(c).

25 Los polialquenos reactivos difieren de los polialquenos convencionales en el contenido de grupos vinilideno terminales. Una cadena de polialqueno que tiene un grupo vinilideno terminal se puede representar mediante la fórmula:



30 en la que R es un grupo alquilo, cuya identidad depende de la unidad monomérica a partir de la que se obtiene el polialqueno (por ejemplo, R es un grupo metilo para el poliisobuteno), mientras que POLI representa la parte restante de la cadena de polialqueno. Los polialquenos reactivos son los que tienen un contenido de grupos vinilideno terminales igual a al menos un 35 %, preferentemente al menos un 40 %, más preferentemente que varía de un 50 a un 95 %.

35 Los polialquenos son por lo general homopolímeros reactivos de α -olefinas, o copolímeros de α -olefinas, tales como, por ejemplo, el copolímero de etileno- α -olefinas. Por ejemplo, las α -olefinas son aquellas, lineales o ramificadas, que tienen la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ en la que R' representa un radical alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

40 Los polialquenos de acuerdo con la presente invención son poliisobuteno reactivo (PIB) y polibuteno-1 con un contenido de grupos vinilideno terminales de al menos un 45 %, por ejemplo entre un 55 y un 99 %, preferentemente de un 55 a un 90 %. Los métodos para la preparación de poliisobuteno reactivo o polibuteno-1 se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.152.499, 4.605.808, 5.674.955 y en el documento de solicitud de patente internacional WO 01/19873.

45 Además, el poliisobuteno (PIB) o el polibuteno-1 de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular promedio en número, M_n , medido, por ejemplo, por medio de GPC (cromatografía de permeación en gel), osmometría, RMN de protón o RMN de carbono-13, que varía de 800 a 1.000.

50 La formación del anhídrido polibutenil succínico intermedio se obtiene a través de la reacción entre el poliisobuteno reactivo (PIB) o el polibuteno-1 y un "enófilo" seleccionado entre anhídrido maleico o el correspondiente ácido.

55 La reacción entre el poliisobuteno reactivo (PIB) o el polibuteno-1 y el enófilo tiene lugar a una temperatura que varía de 180 a 300 °C, preferentemente de 190 a 250 °C e incluso más preferentemente a aproximadamente 200 °C, a presión ambiente o en atmósfera de nitrógeno, a presiones que varían de 0,1 a 1 MPa.

Las relaciones molares de poliisobuteno (PIB) reactivo/enófilo o polibuteno-1/enófilo varían por lo general de 1:0,9 a 1:3, preferentemente de 1:1,3 a 1:2,5, por ejemplo de 1:1, 5 a 1:2,4.

60 El anhídrido polibutenil succínico se hace reaccionar con una poliamina seleccionada entre las que tienen la fórmula general



65 en la que n es un número entero que varía de 1 a 10. Algunos ejemplos de estas poliaminas son etilendiamina, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), etc.

La reacción entre el anhídrido polibutenil succínico y la poliamina, para la formación de poliisobutenil succinimidias (PIBSI), tiene lugar a una temperatura que varía de 100 a 200 °C, preferentemente de 140 a 170 °C, a presión atmosférica, incluso si es posible operar a presiones superiores o inferiores a la presión atmosférica.

El agua presente en el sistema o generada durante la reacción se retira preferentemente del sistema mediante arrastre con nitrógeno. La retirada se puede facilitar operando en condiciones de presión reducida.

Las cantidades relativas de anhídrido y poliaminas se seleccionan de un modo tal que la relación entre los equivalentes de anhídrido succínico y poliamina varíe por lo general de 0,5 a 2. De esta manera, por regulación de la estequiometría de la reacción, se pueden obtener mono o disuccinimidias.

El término imida, como se usa en la presente descripción y las reivindicaciones, se refiere al producto de reacción completo entre la poliamina y el agente de acilación (por ejemplo, anhídrido poliisobutenil succínico o PIBSA) que puede comprender amidas, amidinas y posibles especies salinas que se pueden formar a partir de la reacción entre el grupo anhídrido y la poliamina.

La reacción de imidación puede tener lugar en el mismo entorno de reacción que el anhídrido, o se puede recuperar el anhídrido polibutenil succínico con los métodos conocidos, por ejemplo mediante bombas de engranajes, y se puede transferir y hacer reaccionar por separado con la amina. La reacción se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de disolvente (imidación en masa) y, en el último caso, el disolvente se puede añadir al final. De esta manera, la succinimida final se puede filtrar, si fuera necesario, mover, almacenar o mezclar más ventajosamente con otros componentes.

Los disolventes adecuados para este fin son disolventes aromáticos, por ejemplo, tolueno o xilenos y alquilato ligero, Aromatic 100, Aromatic 150, Solvesso 150, Solvesso 200 y, en general, naftas altamente aromáticas.

Las polibutenil succinimidias, obtenidas con el proceso de la presente invención, se pueden usar como aditivos detergentes para gasolina o combustible diesel o se pueden usar junto con otros componentes en "concentrados de aditivos" o "paquetes" que se añaden al combustible cuyas prestaciones se van a mejorar. El detergente final es una alternativa altamente deseable con respecto a los detergentes análogos producidos de acuerdo con el proceso de síntesis clásico de anhídridos por medio de compuestos intermedios clorados.

Además, las polibutenil succinimidias, obtenidas con el proceso de la presente invención, tienen por lo general un mayor grado de funcionalización que el obtenido con la reacción térmica "clásica", que las hace más reactivas con respecto a los detergentes obtenidos con procesos térmicos no catalíticos.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere a composiciones de combustible que comprenden polibutenil succinimidias preparadas como se ha descrito anteriormente.

En particular, un objeto adicional de la presente invención se refiere a composiciones de combustible que comprenden:

- i. un combustible base que entra dentro de la definición de destilados ligeros con un punto de ebullición que varía de 60 a 180 °C; y
- ii. un combustible base que entra dentro de la definición de destilados medios con un punto de ebullición que varía de 180 a 400 °C; y
- iii. de un 0,0001 a un 0,15 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente de un 0,01 a un 0,15 %, de una polibutenil succinimida, que se obtiene a partir de un anhídrido polibutenil succínico que tiene un peso molecular promedio en número Mn que varía de aproximadamente 510 a 1.500 y un grado de funcionalización (FD) mayor que 1,0 o un FD_{RMN} que varía de 1 a 2, obtenido con el proceso que comprende las etapas (a)-(d) descritas anteriormente.

Son particularmente preferentes en las composiciones de combustible de la presente invención las poliisobutenil succinimidias, que se obtienen a partir de anhídridos poliisobutenil succínicos que tienen un peso molecular promedio en número Mn que varía de 800 a 1.300 y un grado de funcionalización (FD) mayor que 1,0 o un FD_{RMN} que varía de 1 a 2, obtenido con el proceso que comprende las etapas (a)-(d) descritas anteriormente.

Los combustibles para vehículos de motor de tipo "gasolina" o "combustible diesel" que consisten esencialmente en mezclas de parafina lineal o ramificada, cicloparafina, olefina, hidrocarburos aromáticos y las mezclas de los mismos, con un punto de ebullición que varía en el primer caso de 60 a 180 °C y en el segundo caso de 180 a 400 °C, entran dentro de la definición de combustible base.

A continuación, la presente invención se ilustra, con fines ilustrativos y no limitantes, por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1Síntesis de anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA)

5 En un experimento genérico, se introducen 100 g de PIB (Glissopal 1.000, BASF; Mn 1.000) en un reactor de vidrio cilíndrico de 250 ml, equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo.

10 El reactor se lava abundantemente con nitrógeno, con agitación, hasta que se alcanza una temperatura de 110 °C. Después de 30 minutos, se añaden 14,7 g de anhídrido maleico (MA), en atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se calienta a 200 °C.

15 Después de que se haya completado al menos un 50 % de la reacción, se añade SnCl₂·2H₂O, con agitación, y la reacción se mantiene en agitación durante veintiuna horas. La temperatura se disminuye a continuación a 160 °C y el enófilo sin reaccionar se arrastra en vacío (0,2 mm Hg).

20 Se evaluó el grado de conversión en peso de la reacción, por diferencia, cuantificando el peso de poliisobutileno que no había reaccionado después de su separación de la mezcla de reacción. Se eluye una cantidad pesada de anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA), disuelta en n-heptano, a través de una columna cromatográfica, que contiene gel de sílice. La fase eluida, que contiene solo PIB sin reaccionar, se evapora, se seca al vacío (0,2 mm Hg) y se pesa.

25 El grado de funcionalización (FD), expresado como moles injertados de anhídrido succínico por mol de polímero reaccionado, se determinó de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.952.328, después de determinar la acidez del PIBSA, mediante valoración de acuerdo con lo que se describe en el método ASTM D 664

30 El grado de funcionalización por RMN (FD_{RMN}) se calculó después de determinar los aductos presentes en el PIBSA de acuerdo con el método que se describe en la bibliografía: Tessier M., Marechal E. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988; 26; 785-810.

Las Tablas 1-3 muestran los rendimientos y el FD de los productos obtenidos para diversos tiempos, en presencia y ausencia de catalizador.

Tabla 1

Mn PIB	T (°C)	Cat. (% en moles)	PIB/MAH	Tiempo de reacción (horas)	Rendimiento (% en peso)
1000	200	0,00	1/1,5	21	80,0
1000	200	0,5 (1)	1/1,5	21	66,5
1000	200	0,5 (2)	1/1,5	21	82,0
(1) Catalizador añadido al comienzo de la reacción					
(2) Catalizador añadido después de la conversión parcial del PIB					

35

Tabla 2

Mn PIB	T (°C)	Cat. (% en moles)	PIB/MAH	Tiempo de reacción (horas)	Rendimiento (% en peso)	FD _{RMN}
1000	200	0,0	1/1,5	9	69,8	1,19
				16	76,1	1,24
1000	200	0,5 (1)	1/1,5	9	73,0	1,31
				16	78,1	1,48
(1) Catalizador añadido después de la conversión parcial del PIB						

Tabla 3

Mn PIB	T (°C)	Cat. (% en moles)	PIB/MAH	Tiempo de reacción (horas)	FD	FD _{RMN}
1000	200	0,0	1/1,5	21	1,80	1,26
1000	200	0,5 (1)	1/1,5	21	2,12	1,48
(1) Catalizador añadido después de la conversión parcial del PIB						

Síntesis de poliisobutenil succinimida (A)

5 La poliisobutenil succinimida (PIBSI) se prepara por introducción de 100 g de anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA) en un reactor de vidrio cilíndrico con camisa, equipado con un agitador mecánico, una válvula de drenaje inferior y un condensador de reflujo. A continuación se añaden 9,32 g de trietilentratramina (TETA) a una temperatura de 130 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno, la temperatura se lleva a 165 °C y la reacción continúa durante aproximadamente dos horas. El agua formada se retira por arrastre aplicando, durante una hora, un flujo de nitrógeno desde el fondo del reactor.

10 Síntesis de poliisobutenil succinimida (B)

Se sigue el mismo procedimiento que en el caso anterior (A), excepto en que se usan 18,64 g de la poliamina TETA por 100 g de PIBSA.

15 EJEMPLO 2

Evaluación de los productos: Resultados obtenidos con el ensayo de "obstrucción de boquilla" de Peugeot XUD9 (CEC F-23-a-01)

20 El ensayo de "obstrucción de boquilla" de Peugeot XUD9 (CEC F-23-a-01) se usó para evaluar las propiedades de "mantener la limpieza" (limpieza de los inyectores de un motor de combustión interna) de los detergentes objeto de la presente invención. Cada ensayo se llevó a cabo por introducción de las poliisobutenil succinimidias, preparadas de acuerdo con lo que se ha descrito en los ejemplos 1A y 1B, en un "paquete" adecuado que contiene otros aditivos mezclados de forma apropiada con combustible diesel que tiene un contenido muy bajo de azufre (< 10 ppm). Los resultados se comparan con los obtenidos con un combustible diesel que no contiene aditivos.

La Tabla 4 también muestra los resultados obtenidos con el mismo combustible diesel que contiene un detergente comercial usado en la misma concentración.

30 El porcentaje de obstrucción del inyector indica la eficacia del detergente. Cuanto menor es el porcentaje, mayor es la capacidad del detergente para prevenir la formación de depósitos en la superficie de los inyectores o para limpiar estos últimos de residuos.

Tabla 4

Combustible diésel	Aditivo	Obstrucción media del inyector para una elevación de la aguja de 0,1 mm
Combustible diésel base S < 10 ppm	Ninguno	89 %
Combustible diésel base S < 10 ppm	Paquete comercial 100 ppm	82 %
Combustible diésel base S < 10 ppm	Paquete con el detergente del ejemplo 1A 100 ppm	78 %
Combustible diésel base S < 10 ppm	Paquete con el detergente del ejemplo 1B 100 ppm	78 %

35 Los resultados de la Tabla 4 muestran la existencia de una capacidad detergente eficaz de las polialqueniil succinimidias objeto de la presente invención con respecto al combustible que no contiene aditivos y una acción más eficaz con respecto a la de un detergente comercial. La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos a partir de los ensayos del motor XUD-9 obtenidos con combustibles diesel, de muy bajo contenido de azufre (< 10 ppm), añadidos con detergentes preparados de acuerdo con lo que se ha descrito en los ejemplos 1A y 1B, en comparación tanto con un combustible base de referencia como con un combustible diésel que contiene una polialqueniil succinimida producida mediante una reacción térmica clásica (sin catalizador).

Tabla 5

Combustible diésel	Aditivo	Obstrucción media del inyector para una elevación de la aguja de 0,1 mm
Combustible diésel base S < 10 ppm	Ninguno	89 %
Combustible diésel base S < 10 ppm	Paquete con detergente de reacción térmica de "eno" 500 ppm	82 %
Combustible diésel base S < 10 ppm	Paquete con el detergente del ejemplo 1A 500 ppm	54 %
Combustible diésel base S < 10 ppm	Paquete con el detergente del ejemplo 1B 500 ppm	55 %

También en este caso, es evidente la eficacia de los detergentes objeto de la presente invención, tanto con respecto al combustible puro como también con respecto a los productos análogos obtenidos mediante reacciones térmicas "clásicas", es decir, producidas sin un catalizador.

5

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de polibutenil succinimidas, que se obtienen a partir de anhídridos polibutenil succínicos con un grado de funcionalización mayor que 1,0 o un FD_{RMN} que varía de 1 a 2 que comprende:

- a. hacer reaccionar un poliisobuteno (PIB) reactivo o polibuteno-1 que tiene un contenido de grupos vinilideno terminales de al menos un 45 % y un peso molecular promedio en número que varía de 800 a 1.000, con un enófilo seleccionado entre anhídrido maleico o ácido maleico, a una temperatura de 180 a 300 °C a presión ambiente o en atmósfera de nitrógeno a una presión que varía de 0,1 a 1 MPa;
- b. llevar a cabo la reacción térmicamente durante un tiempo suficiente para obtener una conversión de grupos terminales vinilideno mayor que un 10 %;
- c. completar la reacción en presencia de un acelerador de reacción que consiste en $SnCl_2 \cdot 2H_2O$;
- d. hacer reaccionar, a una temperatura que varía de 100 a 200 °C, el producto de reacción de la etapa (c), el anhídrido polibutenil succínico, con una poliamina seleccionada entre las que tienen la fórmula general



en la que n es un número entero que varía de 1 a 10.

2. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que las relaciones molares de poliisobuteno (PIB) reactivo/enófilo o polibuteno-1/enófilo varían de 1:0,9 a 1:3.

3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el acelerador de reacción se añade a la mezcla de reacción cuando la conversión de los grupos vinilideno terminales del poliisobuteno (PIB) reactivo o polibuteno-1 varía de un 20 a un 90 %.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el acelerador se añade a la mezcla de reacción en cantidades que corresponden a una concentración porcentual molar, refiriéndose a los dobles enlaces reactivos del poliisobuteno (PIB) o polibuteno-1, que varía de un 0,2 a un 1,5 %.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que las cantidades relativas de anhídrido y poliaminas se seleccionan de un modo tal que la relación entre los equivalentes de anhídrido succínico y los de la poliamina varíe de 0,5 a 2.

6. Una composición de combustible que contiene:

- i. un combustible base que entra dentro en la definición de destilados ligeros con un punto de ebullición que varía de 60 a 180 °C; o
- ii. un combustible base que entra dentro de la definición de destilados medios con un punto de ebullición que varía de 140 a 400 °C; y
- iii. un 0,0001-0,15 % en peso con respecto al peso total de la composición de una polibutenil succinimida obtenida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas.

7. La composición de combustible de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la polibutenil succinimida se obtiene de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 previas en la que los anhídridos poliisobutenil succínicos tienen un peso molecular promedio en número M_n que varía de aproximadamente 800 a 1.300 y un grado de funcionalización (FD) mayor que 1,00 o un FD_{RMN} que varía de 1 a 2.