

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 483**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C10L 1/196 | (2006.01) | C10N 70/00 | (2006.01) |
| C10L 1/198 | (2006.01) | | |
| C10L 1/236 | (2006.01) | | |
| C10L 1/2383 | (2006.01) | | |
| C10M 149/04 | (2006.01) | | |
| C10M 149/06 | (2006.01) | | |
| C10L 10/04 | (2006.01) | | |
| C10L 10/06 | (2006.01) | | |
| C10N 30/04 | (2006.01) | | |
| C10N 40/25 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2017 PCT/EP2017/080838**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018 WO18108534**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2017 E 17807843 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2023 EP 3555244**

54 Título: **Polímeros como aditivos de combustible diésel para motores diésel de inyección directa**

30 Prioridad:

15.12.2016 EP 16204390

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.09.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PERETOLCHIN, MAXIM;
GARCIA CASTRO, IVETTE y
FLORES-FIGUEROA, AARON**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 948 483 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

Polímeros como aditivos de combustible diésel para motores diésel de inyección directa

5 La presente invención se refiere al uso de determinados polímeros como aditivo de combustible diésel para reducir o prevenir los depósitos en los sistemas de combustible y, en particular, en los sistemas de inyección de los motores diésel de inyección directa, especialmente en los sistemas de inyección common rail, para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular de motores diésel con sistemas de inyección common rail, y para minimizar la pérdida de potencia en motores diésel de inyección directa, en particular en motores diésel con sistemas de inyección common rail.

10 A partir del documento WO 2011/161149 A1 se conocen copolímeros cuaternizados que se obtienen por copolimerización de hidrocarburos etilénicamente insaturados con ácidos mono o dicarboxílicos, reacción posterior de estos compuestos con alcoholes para formar ésteres o con aminas para formar amidas o imidas y cuaternización posterior.

Además, se describe el uso de estos copolímeros cuaternizados como aditivos de combustible en motores diésel de inyección directa. No se describe un uso de los copolímeros no cuaternizados.

15 A partir del documento WO 15/113681 se conocen copolímeros con al menos un grupo lateral de ácido carboxílico libre y su uso como aditivos de combustible. Además, en general se describe la reacción parcial de los residuos carboxílicos del copolímero con al menos un compuesto hidroxilo, al menos una amina primaria o secundaria o mezclas de los mismos, pero faltan compuestos específicos.

20 A partir de los documentos EP 1541664 A1, EP 1541662 A1, EP 688796 A1 y WO 96/06902 A1 se conoce la reacción de copolímeros de unidades estructurales de ácido succínico o anhídrido succínico con diversas aminas o alcoholes. Los productos obtenidos se utilizan para reducir la precipitación de cristales de parafina y/o ésteres de ácidos grasos de los destilados medios en frío. Dicha precipitación se produce a bajas temperaturas y fuera del motor.

25 El documento US 2011/0315107 A1 describe la reacción de copolímeros de α -olefinas y anhídrido maleico con 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina para formar imida. El producto obtenido se cuaterniza equimolarmente con óxido de propileno y muestra una mejora de las pérdidas de potencia en motores diésel de inyección directa. No se describen los usos del producto no cuaternizado.

Antecedentes de la invención

30 En los motores diésel de inyección directa, el combustible se inyecta y distribuye finamente (atomizado) a través de una boquilla de inyección de múltiples orificios que llega directamente a la cámara de combustión del motor, en lugar de introducirse en una precámara o cámara de remolino como en el motor diésel clásico (de cámara). La ventaja de los motores diésel de inyección directa es su alto rendimiento para motores diésel y, sin embargo, su bajo consumo. Además, estos motores alcanzan un par muy elevado incluso a bajas revoluciones.

35 En la actualidad, se utilizan tres procedimientos principales para inyectar el combustible directamente en la cámara de combustión del motor diésel: la bomba de inyección con distribuidor convencional, el sistema de inyector unitario o sistema de bomba unitaria y el sistema de conducto común.

40 En el sistema common rail, el gasóleo es suministrado por una bomba con presiones de hasta 2000 bar a una línea de alta presión, el common rail. Partiendo del conducto común, las tuberías secundarias se dirigen a los distintos inyectores que inyectan el combustible directamente en la cámara de combustión. Siempre se aplica toda la presión al rail común, lo que permite una inyección múltiple o una forma de inyección especial. Con los demás sistemas de inyección, en cambio, sólo es posible una variación menor de la inyección. La inyección Common Rail se divide esencialmente en tres grupos: (1.) La preinyección, que esencialmente consigue una combustión más suave, de modo que se reducen los ruidos de combustión fuertes ("golpeteo") y el funcionamiento del motor parece suave; (2.) Inyección principal, responsable en particular de una buena curva de par; y (3.) Después de la inyección, lo que garantiza en particular un bajo valor de NO_x. Con esta postinyección, el combustible no suele quemarse, sino que se vaporiza por el calor residual en el cilindro. La mezcla de gases de escape y combustible formada en este proceso se transporta al sistema de escape, donde el combustible actúa como agente reductor de los óxidos de nitrógeno No_x en presencia de catalizadores adecuados.

50 Debido a la inyección variable, específica para cada cilindro, la emisión de contaminantes del motor, por ejemplo, la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y, en particular, de partículas (hollín), puede verse influida positivamente en el sistema de inyección common rail. Esto hace posible, por ejemplo, que los motores equipados con sistemas de inyección common rail puedan cumplir teóricamente la norma Euro 4 sin un filtro de partículas adicional.

55 En los motores diésel common rail modernos, en determinadas condiciones, por ejemplo cuando se utilizan combustibles que contienen biodiésel o combustibles con impurezas metálicas como compuestos de zinc,

5 compuestos de cobre, compuestos de plomo y otros compuestos metálicos, pueden formarse depósitos en las aberturas de los inyectores que influyen negativamente en el comportamiento de inyección del combustible y, por tanto, perjudican el rendimiento del motor, es decir, en particular reducen la potencia, pero en algunos casos también empeoran la combustión. La formación de depósitos se ve exacerbada por los avances estructurales en los inyectores, especialmente al cambiar la geometría de las boquillas (más estrechas, con aberturas cónicas y salida redondeada). Para un funcionamiento permanentemente óptimo del motor y de los inyectores, estos depósitos en las aberturas de los inyectores deben evitarse o reducirse mediante aditivos de combustible adecuados.

10 En los sistemas de inyección de los motores diésel modernos, los depósitos causan importantes problemas de rendimiento. Existe un reconocimiento generalizado de que tales depósitos en los canales de pulverización pueden provocar una reducción del caudal de combustible y, por tanto, una pérdida de potencia. Por otra parte, los depósitos en la punta del inyector dificultan la formación óptima de la pulverización de combustible y, por tanto, provocan un empeoramiento de la combustión y, asociado a ello, un aumento de las emisiones y del consumo de combustible. En
15 contraste con estos fenómenos convencionales de depósitos "externos", los depósitos "internos" (resumidos como depósitos internos del inyector diésel (IDID)) en ciertas partes de los inyectores, especialmente en la aguja de la boquilla, el pistón de control, el pistón de la válvula, el asiento de la válvula, la unidad de control y las guías de estos componentes, también están causando cada vez más problemas de rendimiento. Los aditivos convencionales muestran un efecto insuficiente contra estos IDID.

20 Se entiende por "sistema de inyección" la parte del sistema de combustible de los vehículos de motor que va desde la bomba de combustible hasta la salida del inyector inclusive. Por "sistema de combustible" se entienden los componentes de los vehículos de motor que están en contacto con el combustible correspondiente, preferentemente la zona que va desde el depósito hasta la salida del inyector, inclusive.

Es una realización de la presente invención que los compuestos según la invención actúan contra los depósitos no sólo en el sistema de inyección, sino también en el resto del sistema de combustible, aquí en particular contra los depósitos en los filtros y bombas de combustible.

25 La presente invención está dirigida a proporcionar una clase particular de aditivos basados en copolímeros para su uso en combustibles diésel modernos.

El problema se resuelve mediante el uso de copolímeros obtenibles por

- en una primera etapa de reacción (I) copolimerización de

30 (A) al menos un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado o derivados del mismo, preferentemente un ácido dicarboxílico o derivados del mismo, seleccionándose dichos derivados del grupo que consiste en

- anhídridos

- ésteres mono o dialquilo, preferentemente ésteres mono o dialquilo C₁-C₄

- ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con diferentes componentes alquilo C₁-C₄

35 (B) al menos una α -olefina con un mínimo de 12 átomos de carbono y un máximo de 30 átomos de carbono,

(C) opcionalmente, al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tenga al menos 4 átomos de carbono, distinta de la (B), y

40 (D) opcionalmente, uno o más monómeros copolimerizables adicionales, distintos de los monómeros (A), (B) y (C), seleccionados del grupo que consiste en

(Da) ésteres vinílicos,

(Db) éteres vinílicos,

(Dc) ésteres (met)acrílicos de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de carbono,

(Dd) alcoholes alílicos o sus éteres,

45 (De) Compuestos de N-vinilo seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinílicos de heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinillactamas

(Df) aromáticos etilénicamente insaturados

(Dg) nitrilos α,β -etilénicamente insaturados,

(Dh) (met)acrilamidas y

(Di) alilaminas,

seguido de

- en una segunda etapa de reacción (II), reacción parcial de las funcionalidades anhídrido, éster carboxílico o ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido de (I) con al menos un compuesto (E) que comprende al menos un grupo alcohol y/o al menos un grupo amino, y
- en una tercera etapa de reacción (III), hidrólisis de las funcionalidades anhídrido presentes en el copolímero obtenido a partir de (II) y/o hidrólisis parcial de las funcionalidades éster carboxílico presentes en el copolímero obtenido a partir de (II)

en la que la relación molar de (A) / ((B) y (C)) (en total) es de 10:1 a 1:10 y en la segunda etapa de reacción (II) del 5 al 75% de las funcionalidades anhídrido y éster de ácido carboxílico presentes reaccionan con al menos un compuesto (E),

y en el que la proporción de uno o más de los monómeros opcionales (D), si están presentes, en relación con la cantidad de los monómeros (A), (B) y opcionalmente (C) (en total) es de 5 a 200 % en moles,

como aditivo del combustible diésel para minimizar la pérdida de potencia en los motores diésel de inyección directa, reducir el consumo de combustible de los motores diésel de inyección directa y/o reducir y/o evitar los depósitos en el sistema de combustible en los motores diésel de inyección directa.

Resumen de la invención

Estos copolímeros se caracterizan en particular por ser eficaces contra una amplia variedad de depósitos que perjudican el rendimiento de los motores diésel modernos. Los compuestos según la invención son eficaces, por ejemplo, contra la pérdida de potencia causada tanto por la entrada de zinc como por la entrada de sodio en el gasóleo. Esto elimina o previene esencialmente los depósitos en los canales de pulverización y en la punta del inyector. Por otra parte, los compuestos según la invención también son eficaces contra los depósitos internos del inyector diésel (IDID) causados por iones Na, Ca y/o K (los llamados jabones de Na, Ca o K IDID) y/o depósitos poliméricos. Los jabones de Na-, Ca- o K- IDID son depósitos que contienen los respectivos iones metálicos con cualquier contraión. Los depósitos poliméricos, en cambio, están libres de iones metálicos y se deben a material orgánico de alto peso molecular poco o nada soluble en el combustible.

Descripción de la figura

La Figura 1 muestra la secuencia de un ciclo de prueba de una hora de un motor según CEC F-098-08.

Las realizaciones específicas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Descripción del copolímero

El monómero (A) es al menos uno, preferentemente de uno a tres, particularmente preferentemente uno o dos y más preferentemente exactamente un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, preferentemente α,β -etilénicamente insaturado o derivados del mismo, preferentemente un ácido dicarboxílico o derivados del mismo, particularmente preferentemente el anhídrido de un ácido dicarboxílico, más preferentemente el anhídrido maleico.

En este contexto, se entiende por derivados

- anhídridos en cuestión en forma monomérica o también polimérica,
- ésteres mono o dialquílicos, preferentemente ésteres mono o dialquilo C_1-C_4 , particularmente preferentes ésteres mono o dimetilicos o los correspondientes ésteres mono o dietílicos, así como
- ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con diferentes componentes alquilo C_1-C_4 , en particular preferentemente ésteres mixtos de metilo y etilo.

Preferentemente, los derivados son anhídridos en forma monomérica o ésteres di-alquilo C_1-C_4 , particularmente preferentemente anhídridos en forma monomérica.

En el contexto de este documento, por alquilo C_1-C_4 se entiende metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, preferentemente metilo y etilo, particularmente preferentemente metilo.

El ácido mono o dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado es un ácido mono o dicarboxílico de este tipo o sus derivados en los que el grupo carboxilo o, en el caso de los ácidos dicarboxílicos, al menos un grupo carboxilo, preferentemente ambos grupos carboxilo, están conjugados con el doble enlace etilénicamente insaturado.

Entre los ejemplos de ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado que no son α,β -etilénicamente insaturados se incluyen el anhídrido cis-5-norborneno-endo-2,3-dicarboxílico, el anhídrido exo-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico y el anhídrido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico.

- 5 Entre los ejemplos de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados se incluyen el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico y el ácido etilacrílico, preferentemente el ácido acrílico y el ácido metacrílico, brevemente denominados ácido (met)acrílico en el presente documento, y particularmente preferentemente el ácido acrílico.

Los derivados particularmente preferentes de los ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados son el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo y el metacrilato de metilo.

- 10 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico (ácido 2-metilenobutanedioico), el ácido citracónico (ácido 2-metilmaleico), el ácido glutacónico (ácido pent-2-eno-1,5-dicarboxílico), el ácido 2,3-dimetilmaleico, 2-metilfumárico, 2,3-dimetilfumárico, metilenomalónico y tetrahidroftálico, preferentemente el ácido maleico y el ácido fumárico, y de forma especialmente preferente el ácido maleico y sus derivados.

- 15 En particular, el monómero (A) es anhídrido maleico.

El monómero (B) es al menos uno, preferentemente de uno a cuatro, más preferentemente de uno a tres, más preferentemente uno o dos, y en particular exactamente una α -olefina que tenga desde al menos 12 hasta 30 átomos de carbono inclusive. Las α -olefinas (B) tienen preferentemente al menos 14, particularmente preferentemente al menos 16 y muy particularmente preferentemente al menos 18 átomos de carbono.

20 Preferentemente, las α -olefinas (B) tienen hasta 28 átomos de carbono incluidos, más preferentemente hasta 26 átomos de carbono incluidos, y más preferentemente hasta 24 átomos de carbono incluidos.

Preferentemente, las α -olefinas pueden ser lineales o ramificadas, preferentemente 1-alcenos lineales.

- 25 Ejemplos de los mismos incluyen 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-hexacoseno, de las cuales se prefieren 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno y 1-tetracoseno, y mezclas de las mismas.

Otros ejemplos de α -olefina (B) son las olefinas que son oligómeros o polímeros de olefinas C_2 a C_{12} , preferentemente olefinas C_3 a C_{10} , particularmente preferentemente olefinas C_4 a C_6 . Ejemplos son eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, isómeros de penteno así como isómeros de hexeno, preferentes son eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno e iso-buteno.

- 30 Se mencionan específicamente como α -olefinas (B) los oligómeros y polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno y sus mezclas, especialmente los oligómeros y polímeros de propeno o iso-buteno o de mezclas de 1-buteno y 2-buteno. Entre los oligómeros, se prefieren los trímeros, tetrámeros, pentámeros y hexámeros, así como sus mezclas.

- 35 Además de la olefina (B), puede polimerizarse opcionalmente en el copolímero según la invención al menos una, preferentemente de una a cuatro, particularmente preferentemente de una a tres, más preferentemente una o dos, y especialmente exactamente otra olefina alifática o cicloalifática (C) que tenga al menos 4 átomos de carbono, que sea distinta de (B).

- 40 Las olefinas (C) pueden ser olefinas con doble enlace terminal (α -) o aquellas con doble enlace no terminal, preferentemente con α -doble enlace. Preferentemente, la olefina (C) es una olefina con 4 a menos de 12 o más de 30 átomos de carbono. Si la olefina (C) es una olefina con 12 a 30 átomos de carbono, esta olefina (C) no tiene un doble enlace en posición α .

Ejemplos de olefinas alifáticas (C) son 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, isómeros de penteno, isómeros de hexeno, isómeros de hepteno, isómeros de octeno, isómeros de noneno, isómeros de deceno, isómeros de undeceno y mezclas de los mismos.

- 45 Ejemplos de olefinas cicloalifáticas (C) son el ciclopenteno, el ciclohexeno, el cicloocteno, el ciclodeceno, el ciclododeceno, el α - o β -pineno y sus mezclas, el limoneno y el norborneno.

- 50 Otros ejemplos de olefinas (C) son polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno o iso-buteno que contienen más de 30 átomos de carbono o mezclas de tales olefinas, preferentemente de iso-buteno o mezclas de tales olefinas, particularmente preferentes con un peso molecular medio M_w en el intervalo de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 650 a 3000, particularmente preferentemente de 800 a 1500 g/mol.

Preferentemente, los oligómeros o polímeros que contienen isobuteno en forma polimerizada tienen un alto contenido de dobles enlaces etilénicos dispuestos terminalmente (α -dobles enlaces), por ejemplo al menos 50 % en

moles, preferentemente al menos 60 % en moles, particularmente preferentemente al menos 70 % en moles y muy particularmente preferentemente al menos 80 % en moles.

Para la preparación de dichos oligómeros o polímeros que contienen isobuteno en forma polimerizada, tanto el isobuteno puro como las corrientes de hidrocarburos C4 que contienen isobuteno, por ejemplo los refinados C4, son adecuados como fuentes de isobuteno, en particular, el "refinado 1", los cortes de C4 procedentes de la deshidrogenación del isobutano, los cortes de C4 procedentes de craqueadores de vapor y de craqueadores FCC (craqueo catalizado por fluidos), siempre que estén libres en gran medida del 1,3-butadieno que contienen. Una corriente de hidrocarburos C4 procedente de una unidad de refinería FCC también se conoce como corriente "b/b". Otras corrientes adecuadas de hidrocarburos C4 que contienen isobuteno son, por ejemplo, la corriente de producto de una cooxidación de propileno-isobutano o la corriente de producto de una unidad de metátesis, que suelen utilizarse tras la purificación y/o concentración habituales. Las corrientes adecuadas de hidrocarburos C4 contienen típicamente menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm, de butadieno. La presencia de 1-buteno, así como de cis- y trans-2-buteno, es en gran medida acrítica. Normalmente, la concentración de isobuteno en las corrientes de hidrocarburos C4 mencionadas se sitúa entre el 40 y el 60 % en peso. Así, el refinado 1 se compone esencialmente de 30 a 50 % en peso de isobuteno, de 10 a 50 % en peso de 1-buteno, de 10 a 40 % en peso de cis- y trans-2-buteno y de 2 a 35 % en peso de butanos; en el proceso de polimerización, los butenos no revelados del refinado 1 se comportan generalmente de forma prácticamente inerte y sólo se polimeriza el isobuteno. En una realización preferente, se utiliza como fuente de monómero para la polimerización una corriente industrial de hidrocarburos C4 con un contenido de isobuteno de 1 a 100 % en peso, en particular de 1 a 99 % en peso, especialmente de 1 a 90 % en peso se utiliza como fuente de monómero para la polimerización una corriente de propileno con un contenido de isobuteno del 1 al 100 % en peso, en particular del 1 al 99 % en peso, especialmente del 1 al 90 % en peso, especialmente del 30 al 60 % en peso, en particular una corriente de refinado 1, una corriente b/b de una unidad de refinería FCC, una corriente de producto de una cooxidación propileno-isobutano o una corriente de producto de una unidad de metátesis.

En particular, cuando se utiliza una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno, el uso de agua como único iniciador o como iniciador adicional ha demostrado ser eficaz, especialmente cuando se polimeriza a temperaturas de -20°C a +30°C, particularmente de 0°C a +20°C. Sin embargo, a temperaturas de -20°C a +30°C, especialmente de 0°C a +20°C, puede omitirse el uso de una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno.

Dicha mezcla de monómeros que contiene isobuteno puede contener pequeñas cantidades de contaminantes como agua, ácidos carboxílicos o ácidos minerales sin pérdidas críticas de rendimiento o selectividad. Es útil evitar la acumulación de estos contaminantes eliminándolos de la mezcla de monómeros que contiene isobuteno, por ejemplo mediante adsorción en adsorbentes sólidos como carbón activado, tamices moleculares o intercambiadores de iones.

Las mezclas de monómeros de isobuteno o de la mezcla de hidrocarburos que contienen isobuteno con monómeros olefínicamente insaturados copolimerizables con isobuteno también pueden hacerse reaccionar, aunque con menor preferencia. Si se van a copolimerizar mezclas monoméricas de isobuteno con comonómeros adecuados, la mezcla monomérica contiene preferentemente al menos un 5% en peso, más preferentemente al menos un 10% en peso y en particular al menos un 20% en peso de isobuteno, y preferentemente como máximo un 95% en peso, más preferentemente como máximo un 90% en peso y en particular como máximo un 80% en peso de comonómeros.

En una realización preferente, la mezcla de olefinas (B) y opcionalmente (C) tiene, promediada sobre sus cantidades molares, al menos 12 átomos de carbono, preferentemente al menos 14, particularmente preferentemente al menos 16 y muy particularmente preferentemente al menos 17 átomos de carbono.

Por ejemplo, una mezcla 2:3 de docoseno y tetradeceno tiene un valor medio para los átomos de carbono de $0,4 \times 22 + 0,6 \times 14 = 17,2$.

El límite superior es menos relevante y no suele superar los 60 átomos de carbono, preferentemente no más de 55, más preferentemente no más de 50, más preferentemente no más de 45 y en particular no más de 40 átomos de carbono.

El monómero opcional (D) es al menos un monómero, preferentemente de uno a tres, más preferentemente uno o dos y más preferentemente exactamente un monómero seleccionado del grupo que consiste en

(Da) ésteres vinílicos,

(Db) éteres vinílicos,

(Dc) ésteres (met)acrílicos de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de carbono,

(Dd) alcoholes alílicos o sus éteres,

(De) Compuestos de N-vinilo seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinílicos de heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinillactamas

(Df) aromáticos etilénicamente insaturados

(Dg) nitrilos α,β -etilénicamente insaturados,

(Dh) (met)acrilamidas y

(Di) alilaminas,

- 5 Ejemplos de ésteres vinílicos (Da) son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C_2 a C_{12} , preferentemente acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pentanoato de vinilo, hexanoato de vinilo, octanoato de vinilo, hexanoato de vinilo 2-etilo, decanoato de vinilo, así como ésteres vinílicos de ácidos versáticos 5 a 10, preferentemente ésteres vinílicos del ácido 2,2-dimetilpropiónico (ácido piválico, Ácido versático 5), ácido 2,2-dimetilbutírico (ácido neohexanoico, ácido versático 6), ácido 2,2-dimetilpentanoico (ácido neoheptanoico, ácido versático 7), ácido 2,2-dimetilhexanoico (ácido neoctanoico, ácido versático 8), ácido 2,2-dimetilheptanoico (ácido neonanoico, ácido versático 9) o ácido 2,2-dimetiloctanoico (ácido neodecanoico, ácido versático 10).

Ejemplos de éteres vinílicos (Db) son los éteres vinílicos de alcanos de C_{1a} a C_{12} , preferentemente éteres vinílicos de metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) o 2-etil-hexanol.

- 15 Los ésteres de ácido (met)acrílico (Dc) preferentes son ésteres de ácido (met)acrílico de alcanos C_5 a C_{12} , preferentemente de n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol o 2-propilheptanol. Son especialmente preferentes el éster pentílico del ácido acrílico, el éster 2-etilhexílico del ácido acrílico y el éster 2-propilheptílico del ácido acrílico.

- 20 Ejemplos de monómeros (Dd) son alcoholes alílicos y éteres alílicos de alcanos de C_2 a C_{12} , preferentemente éteres alílicos de metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) o 2-etilhexanol.

Ejemplos de compuestos vinílicos (De) de heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno son N-vinilpiridina, N-vinilimidazol y N-vinilmorfolina.

Los compuestos preferentes (De) son N-vinilamidas o N-vinilactamasas:

- 25 Ejemplos de N-vinilamidas o N-vinilactamasas (De) son N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Ejemplos de aromáticos etilénicamente insaturados (Df) son estireno y α -metilestireno.

Ejemplos de nitrilos α,β -etilénicamente insaturados (Dg) son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Ejemplos de amidas del ácido (me)acrílico (Dh) son acrilamida y metacrilamida.

- 30 Ejemplos de alilaminas (Di) son alilamina, dialquilamina y haluro de trialquilamonio.

Los monómeros preferentes (D) son (Da), (Db), (Dc), (De) y/o (Df), particularmente preferentes (Da), (Db) y/o (Dc), más preferentes (Da) y/o (Dc) y especialmente (Dc).

La proporción de incorporación de los monómeros (A) y (B) y opcionalmente (C) y opcionalmente (D) en el copolímero obtenido de la etapa de reacción (I) suele ser la siguiente:

- 35 La relación molar de (A) / ((B) y (C)) (en total) es de 10:1 a 1:10, preferentemente de 8:1 a 1:8, particularmente preferentemente de 5:1 a 1:5, muy particularmente preferentemente de 3:1 a 1:3, especialmente de 2:1 a 1:2 y especialmente de 1,5:1 a 1:1,5. Para el caso específico del anhídrido maleico como monómero (A), la relación molar de incorporación de anhídrido maleico a los monómeros ((B) y (C)) es (en total) es de aproximadamente 1:1. No obstante, para lograr una conversión completa de la α -olefina (B), puede ser útil utilizar anhídrido maleico en ligero exceso sobre la α -olefina, por ejemplo 1,01 - 1,5:1, preferentemente 1,02 - 1,4:1, más preferentemente 1,05 - 1,3:1, más preferentemente 1,07 - 1,2:1 y especialmente 1,1 - 1,15:1.

La relación molar entre el monómero obligado (B) y el monómero (C), si está presente, suele ser de 1 : 0,05 a 10, preferentemente de 1 : 0,1 a 6, particularmente preferente de 1 : 0,2 a 4, muy preferentemente de 1 : 0,3 a 2,5 y especialmente 1 : de 0,5 a 1,5.

- 45 En una realización preferente, ningún monómero opcional (C) está presente además del monómero (B).

La proporción de uno o más de los monómeros (D), si están presentes, basada en la cantidad de los monómeros (A), (B) y opcionalmente (C) (en total) es de 5 a 200 % en moles, preferentemente de 10 a 150 % en moles, particularmente preferentemente de 15 a 100 % en moles, muy particularmente preferentemente de 20 a 50 % en moles y en particular de 0 a 25 % en moles.

En una realización preferente, no hay monómero opcional (D) presente.

En una realización particularmente preferente, el copolímero consiste en los monómeros (A) y (B).

5 En una segunda etapa de reacción (II), las funcionalidades anhídrido o éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido a partir de (I) se hacen reaccionar parcialmente con al menos un compuesto (E) que contiene al menos un grupo alcohol y/o al menos un grupo amino. Preferentemente, en la etapa de reacción (II), se hacen reaccionar las funcionalidades anhídrido y se dejan sustancialmente intactas las funcionalidades éster de ácido carboxílico.

10 Por regla general, del 5 al 75% de las funcionalidades anhídrido y éster de ácido carboxílico presentes reaccionan con al menos un compuesto (E), preferentemente del 7,5 al 66%, más preferentemente del 10 al 50%, más preferentemente del 12,5 al 40% y en particular del 15 al 30%. Los compuestos (E) son aquellos que tienen al menos un grupo alcohol y/o al menos un grupo amino, preferentemente al menos un grupo alcohol o al menos un grupo amino.

15 Ejemplos de alcoholes (E1) como compuestos (E) son aquellos que tienen de uno a seis grupos hidroxilo, preferentemente de uno a cuatro, particularmente preferentemente de uno a tres, más preferentemente uno o dos y especialmente exactamente un grupo hidroxilo.

Ejemplos de aminas (E2) como compuestos (E) son aquellas que tienen de uno a seis grupos amino, preferentemente de uno a cuatro, particularmente preferentemente de uno a tres, más preferentemente uno o dos y especialmente exactamente un grupo amino.

20 Además, son concebibles alcoholes amino (E3) que tengan al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino, preferentemente exactamente un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino, particularmente preferentemente exactamente un grupo hidroxilo y exactamente un grupo amino.

Los grupos amino son grupos amino primarios o secundarios, preferentemente grupos amino primarios. Los grupos amino terciarios no se incluyen en los compuestos (E2) o (E3) porque no reaccionan en la etapa de reacción (II).

25 Ejemplos de monoalcoholes son los alcanos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y sus alcoxilatos. los alcanos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, el metanol, el etanol, el *iso-propanol*, el n-propanol, el n-butanol, el *iso-butanol*, el *sec-butanol*, el *terc-butanol*, el n-hexanol, el n-heptanol, el n-octanol, el n-decanol, el n-dodecanol (alcohol laurílico), el 2-etilhexanol, el n-decanol, el n-dodecanol, el tridecanol, el heptadecanol y el eicosanol.

30 Los alcoholes grasos preferentes son el alcohol octílico (alcohol caprílico), el alcohol nonílico (alcohol pelargonílico), el alcohol decílico (alcohol cáprico), el alcohol undecílico, el alcohol dodecílico (alcohol laurílico), el alcohol tridecílico, el alcohol tetradecílico (alcohol miristílico), Alcohol pentadecilo, alcohol hexadecilo (alcohol cetílico, alcohol palmítico), alcohol heptadecilo, alcohol octadecilo (alcohol estearílico), alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol linoleílico, alcohol linolenílico, alcohol nonadecilo, alcohol eicosílico (alcohol araquílico) o sus mezclas.

Preferentemente, los monoalcoholes de fórmula (I)

35 (I) $R^1-O-[-X_i-]_n-H$

en la que

R^1 es un radical alquilo C_1 a C_{200} o un radical alqueno C_1 a C_{200} de cadena lineal o ramificada, preferentemente un radical alquilo C_1 a C_{20} de cadena lineal o ramificada, y

40 n es 0 (cero) o un número entero positivo comprendido entre 1 y 50, preferentemente entre 2 y 40, y más preferentemente entre 3 y 30, y

cada X_i en donde $i = 1$ a n puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en

45 $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ y $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ y $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ y $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ y mucho más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$.

50 Preferentemente, R^1 es metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-dodecilo, tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, heptadecilo, n-octadecilo o n-eicosilo.

Particularmente preferente, R¹ es 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, estearilo, cetilo, laurilo, mezclas de isómeros C₁₃ y mezclas de isómeros C₁₇.

5 En una realización particularmente preferente, el alcohol subyacente R¹-OH es una mezcla de alcoholes que tienen 13 átomos de carbono, particularmente preferente uno obtenible por hidroformilación a partir de una mezcla de olefinas C₁₂, que a su vez es obtenible por oligomerización de una mezcla de olefinas que contiene predominantemente hidrocarburos que tienen cuatro átomos de carbono.

En promedio estadístico, esta mezcla de olefinas tiene de 11 a 13 átomos de carbono, preferentemente de 11,1 a 12,9, más preferentemente de 11,2 a 12,8, más preferentemente de 11,5 a 12,5 y especialmente de 11,8 a 12,2.

10 En una realización muy particularmente preferente, este alcohol R¹-OH tiene un grado medio de ramificación, medido como índice ISO, de 2,8 a 3,7.

En particular, este alcohol R¹-OH se obtiene por un procedimiento como el descrito en el documento WO 00/02978 o WO 00/50543.

15 En otra realización particularmente preferente, el alcohol subyacente R¹-OH es una mezcla de alcoholes que tienen 17 átomos de carbono, particularmente preferente uno obtenible por hidroformilación a partir de una mezcla de olefinas C₁₆, que a su vez es obtenible por oligomerización de una mezcla de olefinas que contiene predominantemente hidrocarburos que tienen cuatro átomos de carbono.

En promedio estadístico, esta mezcla de olefinas tiene de 15 a 17 átomos de carbono, preferentemente de 15,1 a 16,9, más preferentemente de 15,2 a 16,8, más preferentemente de 15,5 a 16,5 y especialmente de 15,8 a 16,2.

20 En una realización muy particularmente preferente, este alcohol R¹-OH tiene un grado medio de ramificación, medido como índice ISO, de 2,8 a 3,7.

En particular, dicho alcohol R¹-OH se obtiene mediante un procedimiento como el descrito en el documento WO 2009/124979 A1, particularmente la página 5, línea 4 a página 16, línea 29, así como los ejemplos de página 19, línea 19 a página 21, línea 25, que por la presente se hace parte de la presente divulgación por referencia.

25 Según este proceso preferente, se puede producir una mezcla de alcohol C₁₇ con propiedades de aplicación particularmente ventajosas como producto de la oligomerización catalizada por metales de transición de olefinas con 2 a 6 átomos de carbono. En este proceso, primero se aísla una mezcla de olefinas C₁₆ del producto de oligomerización de olefinas mediante destilación y sólo entonces se somete esta mezcla de olefinas C₁₆ a hidroformilación. Esto permite obtener una mezcla de alcoholes C₁₇ más ramificada con propiedades de aplicación especialmente ventajosas.

30 En otra posible, aunque menos preferente, realización, los alcoholes también pueden llevar grupos amino terciarios, ya que estos no reaccionan en la etapa de reacción (II). Los alcoholes preferentes son la dimetilaminoetanolamina, la dimetilaminopropanolamina, la dietilaminoetanolamina, la dietilaminopropanolamina y la hidroxietilmorfolina.

35 Ejemplos de dioles incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetiletil-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, éster de neopentilglicol del ácido hidroxipivalico, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno, Tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalindiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3-diol, hidroquinona, Bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol.

40 También son concebibles el polietilenglicol con una masa molar de 106 a 678 g/mol, el poli-1,2-propanodiol con una masa molar de 134 a 888 g/mol, el poli-1,3-propanodiol con una masa molar de 134 a 888 g/mol o el poli-THF con una masa molar de 162 a 1098 g/mol.

Ejemplos de trioles y polioles son trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, glicerol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, threit, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lyxite), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt.

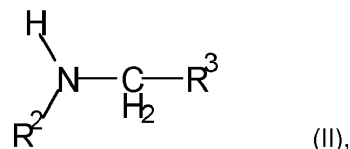
45 Ejemplos de monoaminas primarias o secundarias como aminas (E2) son monoaminas que tienen de 6 a 200 átomos de carbono, que pueden ser monoalquilaminas o dialquilaminas, preferentemente monoalquilaminas, preferentemente metilamina, etilamina, iso-propilamina, n-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, 2-etilhexilamina, estearilamina, cetilamina, laurilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-iso-propilamina, Di-n-butilamina, dihexilamina, dioctilamina, etilmetilamina, iso-propil-metilamina, n-butil-metilamina, terc-butil-metilamina, iso-propil-etilamina, n-butil-etilamina o terc-butil-etilamina.

Ejemplos preferentes son las aminas grasas, es decir, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina

(estearilamina), oleilamina, elaidilamina, linoleilamina, linolenoilamina, nonadecilamina, eicosilamina o mezclas de las mismas.

En una posible realización, las aminas también pueden llevar grupos amino terciarios, ya que estos no reaccionan en la etapa de reacción (II). Las aminas preferentes son 2-dimetilaminoetilamina, 3-dimetilaminopropilamina y N',N'',N'''-trimetildietilentriamina.

En una realización preferente, la amina (E2) es una monoamina de la fórmula (II)



en la que

R² Hidrógeno o alquilo C₁₋₂₀, preferentemente hidrógeno y

10 R³ alquilo, C₁₂₋₂₀₀, preferentemente alquilo C₁₆₋₁₅₀, particularmente preferentemente alquilo C₂₀₋₁₃₀, más preferentemente alquilo C₃₀₋₁₀₀, cada uno de los cuales puede ser lineal o ramificado.

En la amina (II) utilizada, el radical R³ en una realización preferente representa un polímero de poliisobuteno, preferentemente las aminas (II) pueden obtenerse por hidroformilación y aminación de polímeros de poliisobuteno.

15 El polímero de poliisobuteno tiene preferentemente un peso molecular medio de 550 a 2300 g/mol, más preferentemente de 650 a 1500 g/mol, más preferentemente de 850 a 1150 g/mol y especialmente de 950 a 1050 g/mol.

El polímero de poliisobuteno que puede utilizarse para este fin pueden ser homo- o copolímeros de isobuteno, que preferentemente tienen un contenido de dobles enlaces vinilidénicos terminales por extremo de cadena de poliisobuteno de al menos 50 % en moles. Estos polímeros de poliisobuteno tienen una mayor reactividad.

20 Tales homo- o copolímeros pueden obtenerse por polimerización de isobuteno o de una mezcla de monómeros que contenga isobuteno en presencia de al menos un ácido de Lewis adecuado como catalizador de polimerización o de un complejo de al menos un ácido de Lewis y al menos un donante eficaz como catalizador de polimerización y en presencia de al menos un iniciador. Como ácido de Lewis se utilizan con frecuencia y preferentemente haluros de boro, preferentemente trifluoruro de boro, pero también haluros de hierro, haluros de aluminio o haluros de acilaluminio.

En el contexto del presente documento, se entiende por homopolímeros de isobuteno aquellos polímeros que están compuestos de al menos 98 % en moles, preferentemente al menos 99 % en moles, de isobuteno en relación con el polímero. Por consiguiente, los copolímeros de isobuteno son polímeros que contienen más de un 2 % en moles de monómeros distintos del isobuteno, por ejemplo butenos lineales.

30 Para el uso de isobuteno o de una mezcla de monómeros que contenga isobuteno como monómero a polimerizar, tanto el isobuteno puro como las corrientes de hidrocarburos C₄ que contengan isobuteno son adecuados como fuentes de isobuteno, por ejemplo, los refinados de C₄, en particular el "refinado 1", los cortes de C₄ procedentes de la deshidrogenación del isobutano, los cortes de C₄ procedentes de craqueadores de vapor y de craqueadores FCC (craqueo catalizado por fluidos), siempre que estén libres en gran medida del 1,3-butadieno que contienen. Una corriente de hidrocarburos C₄ procedente de una unidad de refinería FCC también se conoce como corriente "b/b".
35 Otras corrientes adecuadas de hidrocarburos C₄ que contienen isobuteno son, por ejemplo, la corriente de producto de una cooxidación de propileno-isobutano o la corriente de producto de una unidad de metátesis, que suelen utilizarse tras la purificación y/o concentración habituales. Las corrientes adecuadas de hidrocarburos C₄ contienen típicamente menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm, de butadieno. La presencia de 1-buteno, así como de cis- y trans-2-buteno, es en gran medida crítica. Normalmente, la concentración de isobuteno en las corrientes de hidrocarburos C₄ mencionadas se sitúa entre el 40 y el 60 % en peso. Así, el refinado 1 suele estar compuesto esencialmente por 30 a 50 % en peso de isobuteno, 10 a 50 % en peso de 1-buteno, 10 a 40 % en peso de cis- y trans-2-buteno, y 2 a 35 % en peso de butanos; en el proceso de polimerización, los butenos no revelados de el refinado 1 suelen comportarse de forma prácticamente inerte y sólo se polimeriza el isobuteno.

45 En una realización preferente, la fuente de monómero utilizada para la polimerización es una corriente industrial de hidrocarburos C₄ con un contenido de isobuteno de 1 a 100% en peso, en particular de 5 a 99% en peso, más particularmente de 20 a 90% en peso, más preferentemente de 30 a 60% en peso, en particular una corriente de refinado 1, una corriente b/b de una unidad de refinería FCC, una corriente de producto de una cooxidación propileno-isobutano o una corriente de producto de una unidad de metátesis.

Concebibles como aminas (E2) son también diaminas, preferentemente 1,2-propanodiamina, etilendiamina, 2,2-dimetil-1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,2-butanodiamina, 1,4-butanodiamina, 2-etilhexano-1,3-diamina, 2,4-dietriloctano-1,3-diamina, 1,6-hexanodiamina, o poliaminas, preferentemente dietilentriamina, trietilentetramina, polietileniminas y polietilenaminas.

- 5 En otra realización preferente, la amina (E2) es una etilendiamina o su oligómero, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.

Las alcanolaminas concebibles (E3) son monoetanolamina, dietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina, 1,2-propanolamina, 1,3-propanolamina, 1,4-butanolamina, 1,6-hexanolamina y aminoetiletanolamina.

- 10 Preferentemente, el componente (E) son monoalcoholes, preferentemente los de fórmula (I), monoaminas, preferentemente las de fórmula (II), o polietilenaminas. La hidrólisis se lleva a cabo en la etapa de reacción (III) si se utiliza un anhídrido, preferentemente el anhídrido de un ácido dicarboxílico, como derivado del monómero (A), mientras que la saponificación o la hidrólisis pueden llevarse a cabo si se utiliza un éster como monómero (A).

En una realización preferente, las funcionalidades de anhídrido presentes en el copolímero después de la etapa de reacción (II) se hidrolizan sustancialmente por completo.

- 15 Sin embargo, también es posible, aunque menos preferente, hidrolizar al menos 50% a menos de 100%, por ejemplo 66% a 95% o 75% a 90%, de las funcionalidades de anhídrido presentes en el copolímero después de la etapa de reacción (II).

- 20 Para la hidrólisis, se añade la cantidad de agua correspondiente al grado de hidrólisis deseado en función de las funcionalidades anhídricas presentes y se calienta el copolímero obtenido a partir de (I) en presencia del agua añadida. Por regla general, para ello es suficiente una temperatura de 20 a 150°C, preferentemente de 60 a 100°C. Si es necesario, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión para evitar la salida de agua. En estas condiciones de reacción, las funcionalidades de anhídrido del copolímero suelen reaccionar selectivamente, mientras que las funcionalidades de éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero no reaccionan o, al menos, lo hacen en menor medida.

- 25 Para la saponificación, el copolímero se hace reaccionar con una cantidad de base fuerte en presencia de agua correspondiente al grado de saponificación deseado.

Como bases fuertes pueden utilizarse preferentemente hidróxidos, óxidos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos.

- 30 El copolímero obtenido a partir de (II) se calienta a continuación en presencia del agua y la base fuerte añadidas. Por regla general, para ello es suficiente una temperatura de 20 a 130°C, preferentemente de 50 a 110°C. Si es necesario, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión.

También es posible hidrolizar las funcionalidades de éster carboxílico con agua en presencia de un ácido. Los ácidos utilizados son preferentemente minerales, carbónicos, sulfónicos o fosfóricos con un valor pKs no superior a 5, particularmente preferente no superior a 4.

- 35 Algunos ejemplos son el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido oxálico, el ácido salicílico, los ácidos succínicos sustituidos, los ácidos bencenosulfónicos sustituidos o no sustituidos en el aromático, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico o el ácido fosfórico; también es concebible el uso de resinas de intercambio iónico ácidas.

- 40 El copolímero obtenido a partir de (II) se calienta a continuación en presencia del agua y del ácido añadidos. Por regla general, para ello es suficiente una temperatura de 40 a 200°C, preferentemente de 80 a 150°C. Si es necesario, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión.

Si los copolímeros obtenidos de la etapa (III) aún contienen residuos de aniones ácidos, puede preferirse eliminar estos aniones ácidos del copolímero con la ayuda de un intercambiador de iones y preferentemente intercambiarlos por iones hidróxido o iones carboxilato, particularmente preferentemente iones hidróxido. Este es particularmente el caso si los aniones ácidos contenidos en el copolímero son haluros, que contienen azufre o nitrógeno.

- 45 El copolímero obtenido a partir de la etapa de reacción (III) suele tener un peso molecular medio en peso Mw de 0,5 a 20 kDa, preferentemente de 0,6 a 15, más preferentemente de 0,7 a 7, más preferentemente de 1 a 7 y en particular de 1,5 a 54 kDa (determinado por cromatografía de permeación en gel utilizando tetrahidrofurano y poliestireno como patrón).

- 50 El peso molecular medio en número Mn suele ser de 0,5 a 10 kDa, preferentemente de 0,6 a 5, particularmente preferentemente de 0,7 a 4, más preferentemente de 0,8 a 3 y especialmente de 1 a 2 kDa (determinado por cromatografía de permeación en gel utilizando tetrahidrofurano y poliestireno como patrón).

La polidispersidad suele ser de 1 a 10, preferentemente de 1,1 a 8, más preferentemente de 1,2 a 7, más preferentemente de 1,3 a 5, y especialmente de 1,5 a 3.

El contenido de grupos ácidos libres en el copolímero después de pasar por la etapa de reacción (III) es preferentemente inferior a 5 mmol/g de copolímero, más preferentemente inferior a 3, más preferentemente inferior a 2 mmol/g de copolímero y en particular inferior a 1 mmol/g.

5 En una realización preferente, los copolímeros contienen una alta proporción de grupos de ácido carboxílico adyacentes, según lo determinado por una medida de adyacencia. Para ello, se recuece una muestra del copolímero durante un periodo de 30 minutos a una temperatura de 290 °C entre dos láminas de teflón y se registra un espectro FTIR en un punto libre de burbujas. De los espectros obtenidos se sustrae el espectro IR del teflón, se determina el espesor de la capa y el contenido de anhídrido cíclico. En una realización preferente, la adyacencia es al menos del 10%, preferentemente al menos del 15%, más preferentemente al menos del 20%, más preferentemente al menos del 25% y en particular al menos del 30%.

Uso

El carburante aditivado con el copolímero descrito puede ser también un carburante de gasolina o, en particular, un carburante de destilado medio; según la invención, se trata de un gasóleo.

El combustible puede contener otros aditivos comunes para mejorar la eficiencia y/o suprimir el desgaste.

15 Los copolímeros descritos se utilizan a menudo en forma de mezclas de aditivos para carburantes, junto con aditivos comunes:

20 En el caso de los combustibles diésel, se trata principalmente de aditivos detergentes comunes, aceites portadores, mejoradores del flujo en frío, mejoradores de la lubricidad, inhibidores de la corrosión distintos de los copolímeros descritos, desemulsionantes, eliminadores de neblina, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

25 En consecuencia, la invención comprende el uso de los copolímeros anteriormente descritos en paquetes de aditivos que contienen al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aditivos detergentes, aceites portadores, mejoradores de flujo en frío, mejoradores de lubricidad, inhibidores de corrosión distintos de los copolímeros descritos, desemulsionantes, eliminadores de neblina, agentes antiespumantes, mejoradores del número de cetano, mejoradores de la combustión, Antioxidantes, estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y disolventes, para reducir el consumo de combustible de motores diésel de inyección directa, en particular motores diésel con sistemas de inyección common rail y/o para minimizar la pérdida de potencia en motores diésel de inyección directa, en particular motores diésel con sistemas de inyección common rail.

30 En el caso de los carburantes de gasolina (no según la invención), se trata sobre todo de mejoradores de la lubricidad (modificadores de la fricción), inhibidores de la corrosión distintos de los copolímeros descritos, desemulsionantes, desengrasantes, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

35 Por consiguiente, otra materia no conforme a la invención es el uso de los copolímeros descritos anteriormente en paquetes de aditivos que contienen al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en modificadores de la fricción, inhibidores de la corrosión distintos de los copolímeros descritos, Demulsificantes, eliminadores de neblina, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes, estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y disolventes, para reducir los depósitos en el sistema de admisión de un motor de encendido por chispa, como en particular los motores DISI y PFI (inyector de combustible de puerto).

40 En la sección siguiente se enumeran ejemplos típicos de coadyuvantes adecuados:

B1) Aditivos para detergentes

Preferentemente, los aditivos detergentes comunes son sustancias anfífilas que tienen al menos un radical hidrocarbonado hidrófobo con un peso molecular medio en número_(Mn) de 85 a 20.000 y al menos un grupo polar seleccionado entre:

45 (Da) grupos mono o poliamino que contengan hasta 6 átomos de nitrógeno, al menos un átomo de nitrógeno con propiedades básicas;

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

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

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

(De) grupos de ácidos sulfónicos o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;

(Df) grupos polioxi-alquileo C_2 a C_4 terminados en grupos hidroxilo, grupos mono o poliamino, donde al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato;

(Dg) grupos éster de ácido carboxílico;

(Dh) grupos derivados del anhídrido succínico que contengan grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

(Di) restos generados por reacciones de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono o poliaminas.

El radical hidrocarbonado hidrófobo de los aditivos detergentes anteriores, que proporciona suficiente solubilidad en el combustible, tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, más preferentemente de 300 a 5.000, más preferentemente de 300 a 3.000, aún más preferentemente de 500 a 2.500, y más preferentemente de 700 a 2.500, especialmente de 800 a 1.500. Como radical hidrocarbonado hidrófobo típico, en particular en combinación con los polares en particular se consideran radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un peso molecular medio en número M_n de preferentemente en cada caso de 300 a 5.000, particularmente preferentemente de 300 a 3.000, más preferentemente de 500 a 2.500 aún más preferentemente de 700 a 2.500 y en particular de 800 a 1.500.

Los siguientes son ejemplos de los grupos anteriores de aditivos detergentes:

Los aditivos que contienen grupos mono o poliamino (Da) son preferentemente mono o poliaminos polialquilénicos basados en polipropeno o en polibuteno o poliisobuteno altamente reactivos (es decir, con predominio de dobles enlaces terminales) o convencionales (es decir, con predominio de dobles enlaces intermedios) con $M_n = 300$ a 5000, particularmente preferentemente 500 a 2500 y especialmente 700 a 2500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que pueden prepararse a partir del poliisobuteno, que puede contener hasta un 20% en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas tales como dimetil-aminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilentetramina, se conocen en particular por el documento EP-A 244 616 conocido. Si para la producción de los aditivos se utiliza polibuteno o poliisobuteno con predominio de dobles enlaces centrales (sobre todo en las posiciones β - y γ -), es adecuada la ruta de producción por cloración y posterior aminación o por oxidación del doble enlace con aire u ozono al compuesto carbonilo o carboxilo y posterior aminación en condiciones reductoras (hidrogenación). Las aminas, como el amoníaco, las monoaminas o las poliaminas mencionadas anteriormente, pueden utilizarse aquí para la aminación. Los aditivos correspondientes a base de polipropileno se describen en particular en WO-A 94/24231 descrito.

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

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

Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos del grado medio de polimerización $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describe en particular en el WO-A 96/03367 y en WO-A 96/03479. Estos productos de reacción suelen ser mezclas de nitropolisobutenos puros (por ejemplo, α, β -dinitropolisobutenos) e hidroxinitropolisobutenos mixtos (por ejemplo, α -nitro- β -hidroxipolisobutenos).

Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino (Dc) son, en particular, productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles a partir de poliisobuteno que tiene preferentemente dobles enlaces predominantemente terminales con $M_n = 300$ a 5000 con amoníaco, mono o poliaminas, tal como se describe en particular en el documento EP-A 476 485 se describen.

Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} con anhídrido maleico que tienen un peso molecular total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo reaccionan total o parcialmente con las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y una parte restante de los grupos carboxilo reacciona con alcoholes o aminas. Tales aditivos son conocidos en particular por el documento EP-A 307 815 conocidos. Tales aditivos se utilizan principalmente para prevenir el desgaste del asiento de válvula y pueden utilizarse como se describe en el documento WO-A 87/01126 con ventaja en combinación con detergentes de combustible comunes como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

Los aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo (De) son preferentemente sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un éster de alquilsulfosuccinato como se describe en particular en EP-A 639 632 se describe. Estos aditivos se utilizan principalmente para evitar el desgaste

de los asientos de las válvulas y pueden utilizarse ventajosamente en combinación con detergentes comunes para combustibles, como las poli(iso)buteno-aminas o las polieteraminas.

Los aditivos que contienen grupos polioxi-alquileo C₂-C₄ (Df) son preferentemente poliéteres o polieteraminas que se obtienen haciendo reaccionar alcoholes C₂ a C₆₀, alcanedioles C₆ a C₃₀, mono o dialquilaminas C₂ a C₃₀, alquilciclohexanoles C₁ a C₃₀ o alquilfenoles C₁ a C₃₀ con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416 descritos. En el caso de los poliéteres, estos productos también cumplen las propiedades de los aceites portadores. Ejemplos típicos son los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol, así como los butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol y los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Los aditivos que contienen grupos ésteres de ácidos carboxílicos (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanos de cadena larga o polioles, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, como se describe en particular en el documento DE-A 38 38 918. Los ácidos alifáticos o aromáticos pueden utilizarse como ácidos mono-, di- o tricarbónicos, mientras que los representantes de cadena larga con, por ejemplo, de 6 a 24 átomos de C son especialmente adecuados como alcoholes éster o polioles. Los representantes típicos de los ésteres son los adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitatos de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol e iso-tridecanol. Estos productos también cumplen las propiedades de los aceites portadores.

Los aditivos derivados del anhídrido succínico con agrupaciones que contienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido (Dh) son preferentemente los derivados correspondientes del anhídrido succínico sustituido con alquilo o alqueno y en particular los derivados correspondientes del poliisobutenil anhídrido succínico, que se obtienen haciendo reaccionar poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = preferentemente 300 a 5000, particularmente preferentemente 300 a 3000, más preferentemente 500 a 2500, aún más preferentemente 700 a 2500 y particularmente 800 a 1500, con anhídrido maleico por la vía térmica en una reacción ene o a través del poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, amidas ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di- o poliaminas que, además de la función amida, tienen también grupos amina libres. Derivados del ácido succínico con una función ácida y una función amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas que tienen grupos amina libres además de la función imida, o diimidas que se forman por la reacción de di- o poliaminas con dos derivados del ácido succínico. Tales aditivos de combustible son generalmente conocidos y descritos, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferentemente, se trata de los productos de reacción de los ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alqueno o de sus derivados con aminas y, de manera particularmente preferente, de los productos de reacción de los ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o de sus derivados con aminas. Son especialmente interesantes los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquilenaminas), como la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetiltepentamina, la pentaetilhexamina y la hexaetilheptamina, que tienen una estructura de imida.

En una realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en el documento WO 2012/004300 preferentemente allí página 5, línea 18 a página 33, línea 5, particularmente preferentemente del ejemplo de fabricación 1, que por la presente se hace expresamente parte de la presente divulgación por referencia en cada caso.

En otra realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en la Solicitud Internacional no publicada con No. de expediente PCT/EP2014/061834 y fecha de presentación 6 de junio de 2014, preferentemente la página 5, línea 21 a la página 47, línea 34, particularmente preferentemente de los ejemplos de preparación 1 a 17.

En una realización preferente adicional, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en WO 11/95819 A1 preferentemente la página 4, línea 5 a página 13, línea 26, particularmente preferentemente ejemplo de fabricación 2.

En otra realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en el documento WO 11/110860 A1, preferentemente la página 4, línea 7 a la página 16, línea 26, particularmente preferentemente de los ejemplos de preparación 8, 9, 11 y 13.

En otra realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en el documento WO 06/135881 A2, preferentemente la página 5, línea 14 a página 12, línea 14, particularmente preferentemente ejemplos 1 a 4.

En otra realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en el documento WO 10/132259 A1, preferentemente la página 3, línea 29 a página 10, línea 21, particularmente preferentemente ejemplo 3.

En otra realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en el documento WO 08/060888 A2, preferentemente la página 6, línea 15 a página 14, línea 29, particularmente preferentemente ejemplos 1 a 4.

5 En otra realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en el documento GB 2496514 A preferentemente los párrafos [00012] a [00039], particularmente preferentemente los ejemplos 1 a 3.

En otra realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados como se describe en el documento WO 2013 070503 A1, allí preferentemente los apartados [00011] a [00039], particularmente preferentemente los ejemplos 1 a 5.

10 Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) producidas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles poliisobuteno-sustituidos con formaldehído y mono o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles poliisobutenil-sustituidos pueden derivarse de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000. Dichas "bases maníacas de poliisobuteno" se describen en particular en el
15 documento EP-A 831 141 descrito.

Uno o más de dichos aditivos detergentes pueden añadirse al combustible en una cantidad tal que la tasa de dosificación de dichos aditivos detergentes sea preferentemente de 25 a 2500 ppm en peso, más preferentemente de 75 a 1500 ppm en peso, más preferentemente de 150 a 1000 ppm en peso.

B2) Aceites portadores

20 Los aceites portadores utilizados pueden ser minerales o sintéticos. Los aceites minerales portadores adecuados son fracciones resultantes del procesamiento del petróleo, como los aceites brightstock o de base con viscosidades de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxicanolos. También es útil una fracción conocida como "aceite de hidrocrqueo", que se produce durante el refinado del aceite
25 mineral (destilado cortado al vacío con un intervalo de ebullición de unos 360 a 500 °C, obtenible a partir de aceite mineral natural catalíticamente hidrogenado e isomerizado, así como desperefinado a alta presión). También son adecuadas las mezclas de los aceites minerales portadores antes mencionados.

Ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados son las poliolefinas (polialfaolefinas u olefinas poliénticas), los (poli)ésteres, los (poli)alcoxilatos, los poliéteres, las polieteraminas alifáticas, los poliéteres iniciados por
30 alquifenoles, las polieteraminas iniciadas por alquifenoles y los ésteres de ácidos carboxílicos de alcanos de cadena larga.

Ejemplos de poliolefinas adecuadas son polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, especialmente basados en polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no).

35 Ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados son preferentemente compuestos que contienen grupos polioxi-alquilenos C_2 a C_4 que se obtienen haciendo reaccionar Alcanoles C_2 a C_{60} , alcanedioles C_6 a C_{30} , mono o di-alquilaminas C_2 a C_{30} , alquilociclohexanoles C_1 a C_{30} o alquifenoles C_1 a C_{30} con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416 descritos. Por ejemplo,
40 las aminas de polióxido de alquilenos C_2 a C_6 de o sus derivados funcionales pueden utilizarse como poliéteraminas. Ejemplos típicos son los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol, así como los butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol y los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos de alcanos de cadena larga son en particular ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanos de cadena larga o polioles, tal como se describen en particular en el documento DE-
45 A 38 38 918 se describen. Los ácidos alifáticos o aromáticos pueden utilizarse como ácidos mono-, di- o tricarbónicos, mientras que los representantes de cadena larga con, por ejemplo, de 6 a 24 átomos de carbono son especialmente adecuados como alcoholes éster o polioles. Los representantes típicos de los ésteres son los adipatos, los ftalatos, los isoftalatos, los tereftalatos y los trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol e isotridecanol, por ejemplo, el di-(n- o isotridecil)ftalato.

Otros sistemas de aceite portador adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 38 26 608, DE-A
50 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 452 328 y el EP-A 548 617 descritos.

Ejemplos de aceites portadores sintéticos particularmente adecuados son los poliéteres con alcohol que tienen aproximadamente de 5 a 35, preferentemente de 5 a 30, más preferentemente de 10 a 30 y en particular de 15 a 30 unidades de óxido de alquilenos C_3 a C_6 , por ejemplo óxido de propileno, óxido de n-butileno y unidades de óxido de isobutileno o mezclas de los mismos, por molécula de alcohol. Ejemplos no limitativos de alcoholes de partida
55 adecuados son los alcanos de cadena larga o los fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, en los que el radical alquilo de cadena larga representa en particular un radical alquilo C_6 a C_{18} de cadena lineal o ramificada.

Ejemplos concretos son el tridecanol y el nonilfenol. Los poliéteres de inicio alcohólico especialmente preferentes son los productos de reacción (productos de polieterificación) de alcoholes alifáticos monohídricos C₆ a C₁₈ con óxidos de alquileno C₃ a C₆. Ejemplos de alcoholes alifáticos monovalentes C₆ a C₁₈ son el hexanol, el heptanol, el octanol, el 2-etilhexanol, el alcohol nonílico, el decanol, el 3-propilheptanol, el undecanol, el dodecanol, el tridecanol, el tetradecanol, el pentadecanol, el hexadecanol, el octadecanol y sus isómeros constitucionales y posicionales. Los alcoholes pueden utilizarse tanto en forma de isómeros puros como en forma de mezclas técnicas. Un alcohol especialmente preferente es el tridecanol. Ejemplos de óxidos de alquileno C₃ a C₆ son el óxido de propileno, como el óxido de 1,2-propileno, el óxido de butileno, como el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno, el óxido de isobutileno o el tetrahidrofurano, el óxido de pentileno y el óxido de hexileno. Entre ellos se prefieren especialmente los óxidos de alquileno C₃ a C₄, es decir, el óxido de propileno, como el óxido de 1,2-propileno, y el óxido de butileno, como el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno y el óxido de isobutileno. Se utiliza específicamente óxido de butileno.

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

Los aceites portadores particulares son aceites portadores sintéticos, siendo particularmente preferentes los poliéteres sin alcohol descritos anteriormente.

El aceite portador o la mezcla de diferentes aceites portadores se añade al combustible en una cantidad preferentemente de 1 a 1000 ppm en peso, más preferentemente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejoradores de flujo en frío

Los mejoradores de flujo en frío adecuados son, en principio, todos los compuestos orgánicos capaces de mejorar el comportamiento de flujo de los combustibles destilados medios o combustibles diésel en frío. Es aconsejable que tengan suficiente solubilidad en aceite. En particular, se pueden considerar para este fin los mejoradores de flujo en frío ("mejoradores de flujo del destilado medio", "MDFI") que se utilizan habitualmente para los destilados medios de origen fósil, es decir, para el gasóleo mineral común. Sin embargo, también pueden utilizarse compuestos orgánicos que, cuando se emplean en combustibles diésel comunes, tienen parcial o predominantemente las propiedades de un aditivo antisedimentación de cera ("WASA"). También pueden actuar parcial o principalmente como nucleadores. Sin embargo, también pueden utilizarse mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como nucleadores.

Típicamente, el mejorador de flujo en frío se selecciona entre:

(K1) Un copolímero de una olefina C₂ a C₄₀ con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;

(K2) polímeros de peine;

(K3) Polioxialquilenos;

(K4) compuestos nitrogenados polares;

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

(K6) Ésteres del ácido poli(met)acrílico.

Pueden utilizarse mezclas de diferentes representantes de una de las clases respectivas (K1) a (K6), así como mezclas de representantes de diferentes clases (K1) a (K6).

Los monómeros de olefina C₂ a C₄₀ adecuados para los copolímeros de la clase (K1) son, por ejemplo, los que tienen de 2 a 20, en particular de 2 a 10 átomos de carbono y que tienen de 1 a 3, preferentemente 1 o 2, en particular dobles enlaces carbono-carbono. En este último caso, el doble enlace carbono-carbono puede ser tanto terminal (α -olefinas) como interno. Sin embargo, se prefieren las α -olefinas, especialmente las α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y especialmente etileno.

En los copolímeros de la clase (K1), el al menos otro monómero etilénicamente insaturado se selecciona preferentemente entre ésteres alquénílicos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

Si se polimerizan otras olefinas, éstas tienen preferentemente un peso molecular más elevado que los monómeros base de olefina C₂ a C₄₀ antes mencionados. Si, por ejemplo, se utiliza etileno o propeno como monómero base de olefina, las α -olefinas C₁₀ a C₄₀ son especialmente adecuadas como olefinas adicionales. En la mayoría de los casos, sólo se polimerizan otras olefinas si también se utilizan monómeros con funciones de éster de ácido carboxílico.

Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcanos C₁ a C₂₀, en particular alcanos C₁ a C₁₀, especialmente con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-

butanol, isobutanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, y sus isómeros estructurales.

Los ésteres alquénlicos de ácidos carboxílicos adecuados son, por ejemplo, los ésteres alquénlicos C₂ a C₁₄, por ejemplo los ésteres vinílicos y propenílicos, de ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical hidrocarbonado puede ser lineal o ramificado. Entre ellos, se prefieren los ésteres vinílicos. Entre los ácidos carboxílicos con un radical hidrocarbonado ramificado, se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α con respecto al grupo carboxilo, en los que el átomo de carbono α es particularmente preferente terciario, es decir, el ácido carboxílico es un ácido denominado neocarboxílico. Sin embargo, es preferente que el radical hidrocarbonado del ácido carboxílico sea lineal.

Ejemplos de ésteres de alqueno de ácido carboxílico adecuados son el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el 2-etilhexanoato de vinilo, los ésteres de vinilo de ácido neopentanoico, los ésteres de vinilo de ácido hexanoico, los ésteres de vinilo de ácido neononanoico, los ésteres de vinilo de ácido neodecanoico y los ésteres de propenilo correspondientes, siendo preferentes los ésteres de vinilo. Un éster alquénlico de ácido carboxílico particularmente preferente es el acetato de vinilo; los copolímeros típicos del grupo (K1) resultantes son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA"), que se encuentran entre los más utilizados.

Copolímeros de etileno-acetato de vinilo particularmente ventajosos y su preparación se describen en el documento WO 99/29748 .

Los copolímeros adecuados de la clase (K1) son también aquellos que contienen dos o más ésteres alquénlicos de ácido carboxílico que difieren entre sí en cuanto a la función alqueno y/o el grupo ácido carboxílico. También son adecuados los copolímeros que, además del éster o ésteres alquénlicos de ácido carboxílico, contienen al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

Los terpolímeros de una alfa-olefina C₂ a C₄₀, un éster alquénlico C₁ a C₂₀ de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado que tenga de 3 a 15 átomos de carbono y un éster alquénlico C₂ a C₁₄ de un ácido monocarboxílico saturado que tenga de 2 a 21 átomos de carbono también son adecuados como copolímeros de la clase (K1). Tales terpolímeros se describen en WO 2005/054314 descrito. Un terpolímero típico de este tipo se compone de etileno, éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico y acetato de vinilo.

El al menos uno o los otros monómeros etilénicamente insaturados se polimerizan en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad preferentemente del 1 al 50% en peso, más preferentemente del 10 al 45% en peso y más preferentemente del 20 al 40% en peso, en base al copolímero total. Así pues, la proporción principal en peso de las unidades monoméricas de los copolímeros de la clase (K1) procede generalmente de las olefinas de base C₂ a C₄₀.

Los copolímeros de la clase (K1) tienen preferentemente un peso molecular medio en número M_n de 1000 a 20.000, más preferentemente de 1000 a 10.000 y en particular de 1000 a 8000.

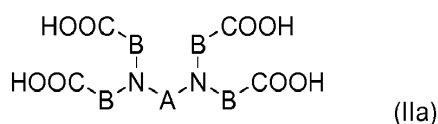
Los polímeros en peine típicos del componente (K2) pueden obtenerse, por ejemplo, copolimerizando anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo con una α -olefina o un éster insaturado como el acetato de vinilo, y esterificando a continuación la función anhídrido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

Los polioxilquilenos adecuados como componentes de la clase (K3) son, por ejemplo, ésteres de polioxilquileno, éteres de polioxilquileno, éteres de polioxilquileno mixtos y mezclas de los mismos. Preferentemente, estos compuestos de polioxilquileno contienen al menos uno, preferentemente al menos dos, grupos alquilo lineales con 10 a 30 átomos de carbono cada uno y un grupo polioxilquileno con un peso molecular medio en número de hasta 5000. Los compuestos de polioxilquileno de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455 descrito. Los compuestos especiales de polioxilquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular medio en número de 100 a 5000. También son adecuados los mono y diésteres polioxilquilénicos de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, como el ácido esteárico o el ácido behénico.

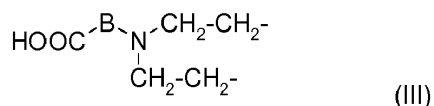
Los compuestos nitrogenados polares adecuados como componentes de la clase (K4) pueden ser tanto de naturaleza iónica como no iónica y preferentemente tienen al menos uno, en particular al menos dos, sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general >NR⁷, en la que R⁷ es un radical hidrocarbonado C₈ a C₄₀. Los sustituyentes nitrogenados también pueden estar cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Ejemplos de tales compuestos nitrogenados son las sales de amonio y/o las amidas obtenibles por reacción de al menos una

amina sustituida con al menos un radical hidrocarbonado con un ácido carboxílico que tenga de 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado del mismo. Preferentemente, las aminas contienen al menos un radical alquilo lineal C₈ a C₄. Las aminas primarias adecuadas para la preparación de los compuestos nitrogenados polares mencionados son, por ejemplo, la octilamina, la nonilamina, la decilamina, la undecilamina, la dodecilamina, la tetradecilamina y los homólogos lineales superiores; las aminas secundarias adecuadas para este fin son, por ejemplo, la dioctadecilamina y la metilbehenilamina. También son adecuadas para este fin las mezclas de aminas, en particular las mezclas de aminas accesibles a gran escala, como las aminas grasas o las talaminas hidrogenadas, tal como se describen, por ejemplo, en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 6ª edición, en el capítulo "Aminas, alifáticas". Los ácidos adecuados para la reacción son, por ejemplo, el ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, el ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, el ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, el ácido naftaleno dicarboxílico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico y los ácidos succínicos sustituidos con radicales hidrocarbonados de cadena larga.

En particular, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite de poli(ácidos carboxílicos C₂ a C₂₀) que tiene al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. Los poli(ácidos carboxílicos C₂ a C₂₀) con al menos un grupo amino terciario en los que se basa este producto de reacción contienen preferentemente al menos 3 grupos carboxilo, en particular de 3 a 12, especialmente de 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos tienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, en particular las unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están convenientemente unidas a los ácidos policarboxílicos, normalmente a través de uno o más átomos de carbono y/o nitrógeno. Preferentemente, están unidos a átomos terciarios de nitrógeno que, en el caso de varios átomos de nitrógeno, están conectados mediante cadenas de hidrocarburos.



en el que la variable A es un grupo alquileo C₂ a C₆ de cadena lineal o ramificado o el grupo de fórmula III



y la variable denota un grupo alquileo C₁ a C₁₉. Los compuestos de fórmula general IIa y IIb tienen en particular las propiedades de un WASA

Además, el producto de reacción soluble en aceite preferente del componente (K4), en particular el de la fórmula general IIa o IIb, es una amida, una sal de amonio amida o una sal de amonio en la que ningún, uno o más grupos de ácido carboxílico se convierten en grupos amida.

Los grupos alquileo C₂ a C₆ de cadena lineal o ramificada de las variables A son, por ejemplo, 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y en particular 1,2-etileno. Preferentemente, la variable A comprende de 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

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

Las aminas primarias y secundarias como socios de reacción de los ácidos policarboxílicos para formar el componente (K4) suelen ser monoaminas, especialmente monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden seleccionarse entre una variedad de aminas con radicales hidrocarbonados opcionalmente enlazados.

En la mayoría de los casos, estas aminas subyacentes a los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) son aminas secundarias y tienen la fórmula general $\text{HN}(\text{R}^8)_2$, en la que las dos variables R^8 , independientemente una de otra, denotan cada una radicales alquilo C_{10} a C_{30} de cadena lineal o ramificada, en particular radicales alquilo C_{14} a C_{24} . Estos radicales alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena lineal o sólo ligeramente ramificados. Por regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan de ácidos grasos naturales o de sus derivados en lo que respecta a sus residuos alquílicos de cadena más larga. Preferentemente, los dos residuos R^8 son iguales.

Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas a los ácidos policarboxílicos mediante estructuras amidas o en forma de sales de amonio, también sólo una parte puede estar presente como estructuras amidas y otra parte como sales de amonio. Preferentemente, sólo están presentes unos pocos o ningún grupo ácido libre. Preferentemente, los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) están completamente presentes en forma de estructuras amidas.

Ejemplos típicos de tales componentes (K4) son productos de reacción de ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético o ácido propilen-1,2-diaminotetraacético, cada uno con 0,5 a 1,5 mol por grupo carboxilo, en particular 0,8 a 1,2 mol por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitinamina, dicocos amina grasa, distearylamina, dibehenilamina o en particular ditalgfatty amina. Un componente particularmente preferido (K4) es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de amina grasa disebo hidrogenada.

Como otros ejemplos típicos del componente (K4), las sales de N,N-dialquilamonio de 2-N',N'-dialquilamidobenzoatos, por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de anhídrido ftálico y 2 mol de ditalgfattyamina, esta última puede estar hidrogenada o no, el producto de reacción de 1 mol de una alquenilespirois lactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo amina grasa disebo y/o amina grasa de sebo, estas dos últimas hidrogenadas o no hidrogenadas.

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

Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o derivados de los mismos adecuados como mejoradores de la fluidez en frío del componente de la clase (K5) son, por ejemplo, las amidas de ácido carboxílico solubles en aceite y los ésteres de ácido carboxílico del ácido orto-sulfobenzoico en los que la función de ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes de amonio sustituidos por alquilo, tal como se describe en el documento EP-A 261 957 .

Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados como mejoradores de la fluidez en frío del componente de la clase (K6) son tanto homopolímeros como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren los copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico mutuamente diferentes que difieren con respecto al alcohol monohídrico. En caso necesario, el copolímero contiene otro monómero olefinicamente insaturado diferente polimerizado en. El peso molecular medio del polímero es preferentemente de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferente es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes saturados C_{14} y C_{15} , en el que los grupos ácidos se neutralizan con tallamina hidrogenada. Ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/44857.

El mejorador de flujo en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de flujo en frío se añade al combustible destilado medio o al combustible diésel en una cantidad total preferentemente de 10 a 5000 ppm en peso, más preferentemente de 20 a 2000 ppm en peso, más preferentemente de 50 a 1000 ppm en peso y más preferentemente de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

B4) Mejorador de la lubricidad

Los mejoradores de lubricidad adecuados (modificadores de fricción) suelen basarse en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Ejemplos típicos son el ácido graso de aceite de resina, descrito por ejemplo en WO 98/004656 y el monooleato de glicerol. Además, los datos contenidos en el US 6 743 266 B2 los productos de reacción de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas descritos en el documento us 6 743 266 b2 también son adecuados como tales mejoradores de lubricidad.

B5) Inhibidores de corrosión distintos del copolímero descrito

Los inhibidores de corrosión adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido succínico, especialmente con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo, ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, etanol-aminas sustituidas y productos vendidos bajo el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania), Irgacor[®] L12 (BASF SE) o HiTEC 536 (Ethyl Corporation).

B6) Desemulsionantes

Los desemulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales alcalinas o alcalinotérreas de sulfonatos de fenol y naftaleno sustituidos con alquil y las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos, además de compuestos

neutros como alcoxilatos de alcohol, p. ej. Etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo etoxilato de terc-butilfenol o etoxilato de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, puntos de condensación de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), por ejemplo también en forma de copolímeros en bloque de OE/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

5 B7) Eliminador de neblina

Algunos eliminadores de neblina adecuados son, por ejemplo, los condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como los productos disponibles bajo el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antiespumante

10 Los agentes antiespumantes adecuados son, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter, como los productos disponibles bajo el nombre comercial TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhône Poulenc).

B9) Potenciador del cetano

Entre los potenciadores de cetano adecuados se incluyen los nitratos alifáticos, como el nitrato de 2-etilhexilo y el nitrato de ciclohexilo, y los peróxidos, como el peróxido de di-terc-butilo.

15 B10) Antioxidantes

Los antioxidantes adecuados incluyen fenoles sustituidos, como el 2,6-di-terc-butilfenol y el 6-di-terc-butil-3-metilfenol, y fenilendiaminas como la N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

B11) Desactivadores metálicos

20 Los desactivadores metálicos adecuados son, por ejemplo, derivados del ácido salicílico como la N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina.

B12) Disolvente

25 Son adecuados, por ejemplo, los disolventes orgánicos no polares como los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo el tolueno, los xilenos, el "white spirit" y los productos vendidos bajo el nombre comercial SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como los disolventes orgánicos polares, por ejemplo los alcoholes como el 2-etilhexanol, el decanol y el isotridecanol. Dichos disolventes suelen entrar en el gasóleo junto con los aditivos y coaditivos antes mencionados, a los que pretenden disolver o diluir para una mejor manipulación.

C) Combustibles

30 El aditivo según la invención es excelentemente adecuado como aditivo de combustible y en principio puede utilizarse en cualquier combustible. Produce toda una serie de efectos beneficiosos en el funcionamiento de los motores de combustión con combustibles. Según la invención, el aditivo cuaternizado se utiliza en combustibles destilados medios, en particular en combustibles diésel.

35 Otro objeto no conforme a la invención es, por tanto, también los combustibles, en particular los combustibles de destilado medio, con un contenido del aditivo cuaternizado conforme a la invención que es eficaz como aditivo para conseguir efectos beneficiosos en el funcionamiento de motores de combustión interna, por ejemplo motores diésel, en particular motores diésel de inyección directa, en particular motores diésel con sistemas de inyección common rail. Este contenido efectivo (tasa de dosificación) suele ser de 10 a 5000 ppm en peso, preferentemente de 20 a 1500 ppm en peso, en particular de 25 a 1000 ppm en peso, especialmente de 30 a 750 ppm en peso, en cada caso sobre la base de la cantidad total de combustible.

40 En principio, el uso se refiere a cualquier combustible, preferentemente gasóleo y, no según la invención, también gasolina. Los combustibles de destilado medio, como el gasóleo o los aceites de calefacción, son preferentemente refinados de petróleo, que suelen tener un intervalo de ebullición de 100 a 400°C. Se trata, en su mayoría, de destilados con un punto de 95% de hasta 360°C o incluso más. Sin embargo, también puede tratarse del denominado "gasóleo ultra bajo en azufre" o "gasóleo de ciudad", caracterizado por un punto 95% de, por ejemplo, un máximo de 345°C y un contenido de azufre de un máximo de 0,005% en peso o por un punto 95% de, por ejemplo, 285°C y un contenido de azufre de un máximo de 0,001% en peso. Además de los combustibles minerales destilados medios o del gasóleo obtenidos por refinado, también son adecuados los obtenidos por gasificación del carbón o los combustibles de gas a líquido (GTL) o los combustibles de biomasa a líquido (BTL). También son adecuadas las mezclas de los combustibles destilados medios o gasóleos antes mencionados con combustibles renovables, como el biodiésel o el bioetanol.

50 Las calidades de los aceites de calefacción y de los combustibles diesel se especifican con más detalle en las normas DIN 51603 y EN 590, por ejemplo (véase también Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5ª edición, vol. A12, p. 617 y ss.).

5 El uso según la invención en combustibles destilados medios de origen fósil, vegetal o animal, que son esencialmente mezclas de hidrocarburos, también se refiere a las mezclas de dichos destilados medios con aceites biocombustibles (biodiésel). Dichas mezclas se engloban en el término "combustible de destilado medio". Están disponibles comercialmente y suelen contener los aceites de biocombustible en cantidades subordinadas, normalmente en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, basándose en la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite de biocombustible.

10 Los aceites biocombustibles suelen basarse en ésteres de ácidos grasos, preferentemente ésteres alquílicos de ácidos grasos derivados de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres alquílicos se entienden generalmente los ésteres alquílicos inferiores, en particular los ésteres alquílicos C₁ a C₄, que se obtienen por transesterificación de los glicéridos, en particular los triglicéridos, presentes en los aceites y/o grasas vegetales y/o animales mediante alcoholes inferiores, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Los ésteres de bajo alquilo típicos basados en aceites y/o grasas vegetales y/o animales utilizados como aceite biocombustible o componentes de los mismos son, por ejemplo, el éster metílico de girasol, el éster metílico de aceite de palma ("PME"), el éster metílico de aceite de soja ("SME") y, en particular, el éster metílico de aceite de colza ("RME").

15 De manera particularmente preferente, los combustibles destilados medios o gasóleos son aquellos con un bajo contenido de azufre, es decir, con un contenido de azufre inferior al 0,05 % en peso, preferentemente inferior al 0,02 % en peso, en particular inferior al 0,005 % en peso y especialmente inferior al 0,001 % en peso de azufre.

Todas las composiciones de gasolina disponibles en el mercado pueden considerarse como gasolina no conforme a la invención.

20 Un ejemplo típico es el combustible base Eurosuper según la norma EN 228. Además, las composiciones de gasolina de la especificación según el documento WO 00/47698 también son posibles ámbitos de aplicación.

El aditivo cuaternizado según la invención es particularmente adecuado como aditivo de combustible en composiciones de combustible, especialmente en combustibles diésel, para superar los problemas descritos al principio en motores diésel de inyección directa, especialmente aquellos con sistemas de inyección de raíl común.

25 La invención se describirá ahora con más detalle haciendo referencia a las siguientes realizaciones. En particular, los procedimientos de ensayo mencionados a continuación forman parte de la divulgación general de la solicitud y no se limitan a las realizaciones específicas.

Ejemplos

Análisis GPC

30 A menos que se indique lo contrario, el Mw medio en masa y el peso molecular medio en número Mn de los polímeros se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La separación por GPC se llevó a cabo utilizando dos columnas PLge mixed B (Agilent) en tetrahidrofurano a 35 °C. La calibración se realizó utilizando un patrón de poliestireno de distribución estrecha (PSS, Alemania) con un peso molecular de 162-50400 Da. El hexilbenceno se utilizó como marcador del bajo peso molecular.

35 Ejemplos de fabricación

Instrucción general de trabajo

40 En un reactor con un agitador de anclaje, se introdujo la olefina o la mezcla de olefinas con o sin disolvente (como polimerización a granel). La mezcla se calentó hasta la temperatura indicada bajo una corriente de nitrógeno y con agitación. A esto se añadió el iniciador radical indicado (opcionalmente diluido en el mismo disolvente) y anhídrido maleico fundido (1 equivalente basado en monómero de olefina). La mezcla de reacción se agitó a la misma temperatura durante el tiempo de reacción indicado y después se enfrió. A continuación, se añadió agua (0,9 equivalentes basados en anhídrido maleico, a menos que se indique lo contrario) y se agitó a 95 °C, 10-14 h o bajo presión a 110 °C durante 3 h.

Ejemplo de síntesis 1

45 Se introdujo una mezcla de olefinas C₂₀-C₂₄ (1743 g, masa molar media 296 g/mol) y Solvesso® 150 (3420 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf) en un reactor metálico de 6 L con agitador de ánclora. La mezcla se calentó a 150 °C en corriente de nitrógeno y con agitación. Para ello, se utiliza una mezcla de peróxido de di-terc-butilo (23,4 g, Akzo Nobel) y anhídrido maleico fundido (577,2 g). La mezcla de reacción se agitó a 150 °C durante 1 h y después a 110 °C durante 1 h, y se enfrió a 60 °C inclusive.

50 Para ello, se añadió una solución de poliisobutenamina (Mw = 1000 g/mol, 1148,7 g, BASF SE, Ludwigshafen) en Solvesso® 150 (1639,2 g) y se agitó durante otras 2 h. A continuación, se eliminó la solución. A continuación se añadieron 37,1 g de agua, se calentó a 110 °C bajo aumento de presión y se agitó durante otras 3 horas.

El GPC (en THF) dio para el copolímero un $M_n = 1540$ g/mol, $M_w = 3650$ g/mol, lo que corresponde a una dispersidad de 2,4.

Ejemplo de síntesis 2

5 Se introdujo una mezcla de olefinas C_{20} - C_{24} (1743 g, masa molar media 296 g/mol) y Solvesso® 150 (3420 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf) en un reactor metálico de 6 L con un agitador de anclaje. La mezcla se calentó a 150 °C en corriente de nitrógeno y con agitación. Para ello, se añadieron en 5 horas un peróxido de di-terc-butilo (23,4 g, Akzo Nobel) y anhídrido maleico fundido (577,2 g). La mezcla de reacción se calentó a 150 °C durante 1 h y después se hizo reaccionar a 110 °C durante otra hora.

10 Una solución de una mezcla de isómeros propoxilados de alcanos C_{13} preparada como se describe en WO 00/02978 ($M_n = 1300$ g/mol, número OH = 55 mg KOH/g, 1237,3 g, BASF SE, Ludwigshafen) en Solvesso® 150 (1768,9 g) y se agitó durante otras 2 horas a una temperatura de 110 °C. Posteriormente, se añadieron 37,1 g de agua a esta temperatura y se agitó a presión durante 2 horas más.

El GPC (en THF) dio para el copolímero un $M_n = 1770$ g/mol, $M_w = 4520$ g/mol, lo que corresponde a una dispersidad de 2,6.

15 Ejemplos de aplicación

Ejemplo de aplicación 1: Prueba IDID de Jabón DW10 Na (limpieza)

Para investigar la influencia de los aditivos en el rendimiento de los motores diésel de inyección directa, se utilizó como procedimiento de prueba adicional la prueba de motor IDID, en la que se determinaron las temperaturas de los gases de escape de los cilindros a la salida de los mismos durante el arranque en frío del motor DW10. Se utilizó un motor diésel de inyección directa con sistema common rail del fabricante Peugeot de acuerdo con los procedimientos de ensayo CEC F-098-08. El combustible utilizado fue un gasóleo B7 comercializado conforme a la norma EN 590 de Aral. A ello se añadieron 1 ppm en peso de naftenato sódico y 20 ppm en peso de ácido dodecenilsuccínico para estimular artificialmente la formación de depósitos.

25 Similar al procedimiento CEC F-98 -08, la potencia del motor se mide durante la prueba. La prueba constaba de dos partes:

I. Suciedad:

30 La prueba se llevó a cabo sin la adición de compuestos según la presente invención. La prueba se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se realizó sin la adición de Zn. Si se observaban desviaciones significativas de las temperaturas de los gases de escape, la prueba se detenía antes de alcanzar la marca de las 8 horas para evitar daños en el motor. Después de la marcha sucia, se dejó enfriar el motor, se volvió a arrancar y se dejó al ralentí durante 5 minutos. Durante estos 5 minutos, el motor se calentó. Se registró la temperatura de los gases de escape de cada cilindro. Cuanto menores sean las diferencias entre las temperaturas de escape determinadas, menor será la cantidad de IDID formada.

35 Las temperaturas de los gases de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") se midieron en las salidas de los cilindros después de 0 minutos ("00") y después de 5 minutos ("05"). Los resultados de las mediciones de la temperatura de los gases de escape con los valores medios (" Δ ") y las mayores desviaciones de Δ hacia abajo ("-") y hacia arriba ("+") para las dos series de pruebas se resumen en el siguiente resumen.

40 II. Limpieza:

La prueba se acortó a 8 horas, el procedimiento CEC F-98 -08 se realizó sin la adición de Zn. Sin embargo, se añadieron 1 ppm en peso de naftenato sódico y 20 ppm en peso de ácido dodecenilsuccínico, así como un compuesto según la invención, en una cantidad de 50 mg/kg, salvo indicación contraria, y se determinó la potencia del motor.

45 Tras la limpieza, el motor se enfrió y se volvió a arrancar. Se registró la temperatura de los gases de escape de cada cilindro. Cuanto menores sean las diferencias entre las temperaturas de escape determinadas, menor será la cantidad de IDID formada.

50 Las temperaturas de los gases de escape de los 4 cilindros ("Z1" a "Z4") se midieron en las salidas de los cilindros después de 0 minutos ("00") y después de 5 minutos ("05"). Los resultados de las mediciones de la temperatura de los gases de escape con los valores medios (" Δ ") y las mayores desviaciones de Δ hacia abajo ("-") y hacia arriba ("+") se resumen en el siguiente resumen.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Suciedad -Limpieza - Secuencia 1:

Suciedad:

Se observaron desviaciones significativas en las temperaturas de los gases de escape durante la prueba, por lo que se detuvo después de 3 horas para evitar daños en el motor.

5 Después de someter a suciedad:

| | | | | |
|---------|-----------------|----------|----------|----------|
| 90 | Z1: 43°C | Z2: 28°C | Z3: 22°C | Z4: 27°C |
| 95 | Z1: 159°C | Z2: 69°C | Z3: 40°C | Z4: 44°C |
| Δ: 78°C | (+81°C / -34°C) | | | |

Las desviaciones significativas de la media y la diferencia significativa entre los cilindros individuales demuestran la presencia de IDID.

Limpieza:

10 Después de la limpieza con 40 ppm de aditivo (en base al contenido de sólidos) según el ejemplo de síntesis 2 en presencia de 1 ppm de Na + 20 ppm de ácido dodecenilsuccínico:

| | | | | |
|-----------|---------------------|----------|----------|----------|
| 90 | Z1: 36°C | Z2: 37°C | Z3: 35°C | Z4: 37°C |
| 95 | Z1: 78°C | Z2: 73°C | Z3: 44°C | Z4: 87°C |
| Δ: 70,5°C | (+16,5°C / -26,5°C) | | | |

Sólo ligeras variaciones de la temperatura de los gases de escape entre los distintos cilindros muestran la ausencia de IDID y demuestran la gran eficacia del producto contra la IDID.

Ejemplo de aplicación 2: Pérdida de potencia DW10 Na (mantener limpio)

15 Para investigar la influencia de los aditivos en la pérdida de potencia causada por metales como el sodio, el potasio y otros, se utilizó la prueba de motor IDID descrita anteriormente como procedimiento de prueba adicional. En lugar de una secuencia de ensuciamiento y limpieza, sólo se añadió un proceso de mantenimiento de limpieza con 1 ppm en peso de nftenato sódico y 40 ppm en peso (en base al contenido de sólidos) según el ejemplo de síntesis 2.

20 La medición de la potencia se realizó como en CEC F-98-08. Al final de un periodo de 8 horas, se observó una pérdida de potencia del 0,1 %.

En el ejemplo comparativo sin adición del producto del ejemplo de síntesis 2, se observó una pérdida de potencia del 6,0 % al final de un período de 8 horas.

Así, los compuestos de la presente invención son eficaces contra los depósitos causados por depósitos metálicos en motores de inyección directa.

25 Ejemplo de aplicación 3: Prueba IDID de Jabón DW10 Na (limpieza)

Se llevó a cabo otra prueba IDID de jabón DW10 Na (limpieza) como en el ejemplo de aplicación 1..

Suciedad -Limpieza - Secuencia 1:

Después de someter a suciedad:

| | | | | |
|------------|-----------------------|----------|----------|-----------|
| 90 | Z1: 27°C | Z2: 26°C | Z3: 26°C | Z4: 32C |
| 95 | Z1: 65°C | Z2: 53°C | Z3: 45°C | Z4: 156°C |
| Δ: 79,75°C | (+76,25°C / -34,75°C) | | | |

30 Las elevadas desviaciones de las temperaturas de los gases de escape entre los distintos cilindros demuestran la presencia de IDID.

Limpieza:

Después de la limpieza con 40 ppm de aditivo (en base al contenido de sólidos) según el ejemplo de síntesis 1 en presencia de 1 ppm de Na + 20 ppm de ácido dodecenilsuccínico:

| | | | | |
|-------------------|---------------------|----------|----------|----------|
| 90 | Z1: 35°C | Z2: 38°C | Z3: 35°C | Z4: 36°C |
| 95 | Z1: 85°C | Z2: 66°C | Z3: 45°C | Z4: 82°C |
| Δ : 69,5°C | (+15,5°C / -24,5°C) | | | |

- 5 Sólo ligeras variaciones de la temperatura de los gases de escape entre los distintos cilindros muestran la ausencia de IDID y demuestran la gran eficacia del producto contra la IDID.

Ejemplo de aplicación 4: Pérdida de potencia DW10 Na (mantener limpio)

Otra pérdida de rendimiento de DW10 Na (mantener limpio) se llevó a cabo como en el ejemplo de aplicación 2, pero con 40 ppm (en base al contenido de sólidos) añadido según el ejemplo de síntesis 1.

- 10 La medición de la potencia se realizó como en CEC F-98-08. Al final de un periodo de 8 horas, se observó una pérdida de potencia del 0,6 %.

En el ejemplo comparativo sin adición del producto del ejemplo de síntesis 1, se observó una pérdida de potencia del 6,0 % al final de un período de 8 horas.

- 15 Así, los compuestos de la presente invención son eficaces contra los depósitos causados por depósitos metálicos en motores de inyección directa.

REIVINDICACIONES

1. El uso de copolímeros obtenidos por

- en una primera etapa de reacción (I) copolimerización de

5 (A) al menos un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado o derivados del mismo, preferentemente un ácido dicarboxílico o derivados del mismo,

seleccionándose dichos derivados del grupo que consiste en

- anhídridos

- ésteres mono o dialquilo, preferentemente ésteres mono o dialquilo C₁-C₄

10 - ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con diferentes componentes alquilo C₁-C₄

(B) al menos una α -olefina con un mínimo de 12 átomos de carbono y un máximo de 30 átomos de carbono,

15 (C) opcionalmente, al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tiene al menos 4 átomos de carbono, distinta de la (B), y

(D) opcionalmente, uno o más monómeros copolimerizables adicionales, distintos de los monómeros (A), (B) y (C), seleccionados del grupo que consiste en

(Da) ésteres vinílicos,

(Db) éteres vinílicos,

20 (Dc) ésteres (met)acrílicos de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de carbono,

(Dd) alcoholes alílicos o sus éteres,

(De) Compuestos de N-vinilo seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinílicos de heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinillactamas

25 (Df) aromáticos etilénicamente insaturados

(Dg) nitrilos α,β -etilénicamente insaturados,

(Dh) (met)acrilamidas y

(Di) alilaminas,

seguido de

30 - en una segunda etapa de reacción (II), reacción parcial de las funcionalidades anhídrido, éster carboxílico o ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido de (I) con al menos un compuesto (E) que comprende al menos un grupo alcohol y/o al menos un grupo amino, y

35 - en una tercera etapa de reacción (III), hidrólisis de las funcionalidades anhídrido presentes en el copolímero obtenido a partir de (II) y/o hidrólisis parcial de las funcionalidades éster carboxílico presentes en el copolímero obtenido a partir de (II)

en la que la relación molar de (A) / ((B) y (C)) (en total) es de 10:1 a 1:10 y en la segunda etapa de reacción (II) del 5 al 75% de las funcionalidades anhídrido y éster de ácido carboxílico presentes se hacen reaccionar con al menos un compuesto (E),

40 y en el que la proporción de uno o más de los monómeros opcionales (D), si están presentes, en relación con la cantidad de los monómeros (A), (B) y opcionalmente (C) (en total) es de 5 a 200 % en moles,

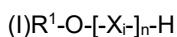
como aditivo de combustible diésel para minimizar la pérdida de potencia en los motores diésel de inyección directa, para reducir el consumo de combustible de los motores diésel de inyección directa y/o reducir y/o evitar los depósitos en el sistema de combustible en los motores diésel de inyección directa.

2. El uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el copolímero no está presente ningún monómero (D).
3. El uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el copolímero consiste en los monómeros (A) y (B).
- 5 4. El uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el monómero (A) es anhídrido maleico.
5. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el compuesto (E) se selecciona del grupo que consiste en
- monoalcoholes
 - dioles

10 - polioles

 - monoaminas
 - diaminas
 - poliaminas y
 - alcoholes amino

- 15 6. El uso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el monoalcohol es un compuesto de fórmula (I)



en el que

R¹ es un radical alquilo C₁ a C₂₀₀ o un radical alqueno C₁ a C₂₀₀ de cadena lineal o ramificada y

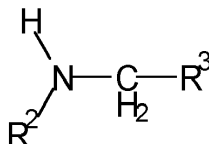
20 n es 0 (cero) o un número entero positivo comprendido entre 1 y 50, preferentemente entre 2 y 40, y más preferentemente entre 3 y 30, y

cada X_i en donde i = 1 a n puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en

25 -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O-y -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O-y -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O- y -CH(C₂H₅)-CH₂-O- y mucho más preferentemente seleccionados del grupo que consiste en -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-.

7. El uso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la monoamina es una monoamina que tiene de 6 a 200 átomos de carbono.

- 30 8. El uso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la monoamina tiene la fórmula (II)



(II),

en la que

R² es hidrógeno o alquilo C₁₋₂₀ y

35 R³ denota alquilo C₁₂₋₂₀₀, que puede ser lineal o ramificado.

9. El uso según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la monoamina es una poliisobutenamina basada en un poliisobuteno que tiene un peso molecular medio en peso de 550 a 2300 g/mol.
10. El uso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** es una monoalquilamina que tiene de 6 a 200 átomos de carbono o una dialquilamina.
- 40 11. El uso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la poliamina es una polietilenamina.

12. El uso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** se trata de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.
13. El uso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el compuesto (E2) es 2-dimetilaminoetilamina, 3-dimetilaminopropilamina o N',N'',N'''-trimetildietilentriamina.
- 5 14. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los depósitos en el sistema de inyección en motores diésel de inyección directa se reducen y/o evitan.
15. El uso según la reivindicación 14, **caracterizado porque** los depósitos son depósitos internos del inyector diésel (IDID).
- 10 16. El uso según la reivindicación 14, **caracterizado porque** los depósitos son depósitos internos del inyector diésel (IDID) causados por iones Na, Ca y/o K y/o depósitos poliméricos.
17. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los motores diésel de inyección directa son motores diésel con sistemas de inyección common rail.

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

* para intervalo esperado véase el Anexo 06.5

** objetivo solamente

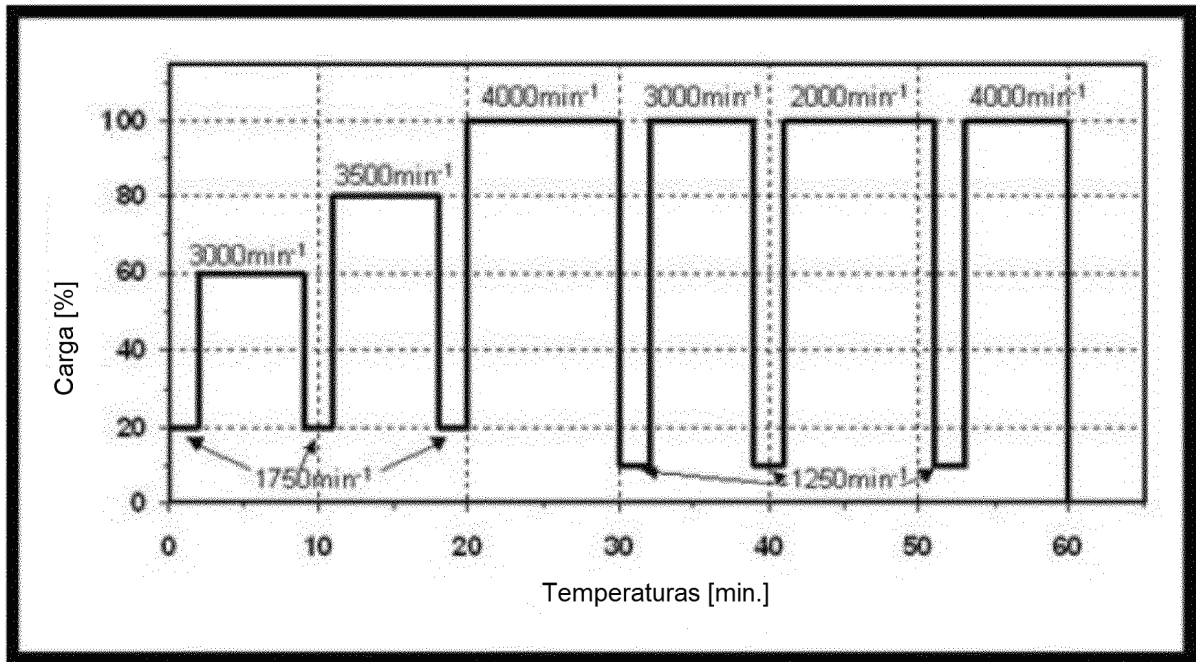


Fig.1