

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 728**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10	(2006.01)
C10L 10/06	(2006.01)
C10L 10/18	(2006.01)
C10L 1/198	(2006.01)
C10L 1/238	(2006.01)
C10L 1/12	(2006.01)
C10L 1/16	(2006.01)
C10L 1/188	(2006.01)
C10L 1/2383	(2006.01)
C10L 1/2387	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2009 PCT/IB2009/006396**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010 WO10150040**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2009 E 09786082 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2446000**

54 Título: **Combinación sinérgica de detergente y compuesto metálico activo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2017

73 Titular/es:

RHODIA OPÉRATIONS (50.0%)
40, rue de La Haie-Coq
93306 Aubervilliers, FR y
THE LUBRIZOL CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

HARLE, VIRGINIE;
LALLEMAND, MICHAEL;
MORETON, DAVID, J.;
MACDUFF, MALCOLM, G., J. y
PUDLARZ, MAGALI

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 606 728 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

Combinación sinérgica de detergente y compuesto metálico activo

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

10 **[0001]** Las composiciones de la presente invención se refieren a una composición detergente que comprende un detergente de sal de amonio cuaternario y opcionalmente un detergente que contiene oxígeno en combinación con un compuesto que contiene metal activo tal como un catalizador de combustible y/o un aditivo de trampa de escape. Estas composiciones se pueden utilizar en combustibles y proporcionan un rendimiento mejorado del motor cuando se utilizan tales combustibles, específicamente mediante la reducción del ensuciamiento del inyector de combustible en el motor y/o mediante la mejora de la regeneración del filtro de partículas de escape.

15 **[0002]** Es bien sabido que se pueden formar depósitos en los inyectores de los motores diésel durante el uso. La cantidad de depósitos y su velocidad de formación depende del combustible utilizado en el motor, así como de los aditivos presentes en ese combustible. Los combustibles que contienen componentes inestables, tales como ésteres metálicos de ácidos grasos (EMAG), tienden a formar más depósitos que los combustibles a base de minerales que no contienen tales componentes.

20 **[0003]** Además, la presencia de metales en combustibles, tales como catalizador de combustible que contiene un metal, puede dar lugar a mayores niveles de depósitos y por tanto a mayores niveles de ensuciamiento del inyector.

25 **[0004]** Los metales pueden ser introducidos en combustibles procedentes de varias fuentes, incluyendo el contacto con los componentes metálicos en el sistema de distribución de combustible, la contaminación, y por otros medios. Un ejemplo de la presencia de un metal en un combustible es a través de la adición deliberada al combustible de un catalizador metálico. Dichas catalizadores pueden ayudar en la regeneración del filtro de partículas diésel (FPD) y por lo tanto son deseables, aunque los depósitos que pueden promover no lo son. Los FPD se utilizan a menudo en los tubos de escape de vehículos diésel para filtrar el hollín de los gases de escape. El filtro se llena rápidamente de hollín, y requiere una limpieza regular. Esto se realiza elevando la temperatura de escape para hacer que el hollín en el filtro se queme. Este proceso se ve facilitado por la adición de un catalizador metálico al combustible diésel. El catalizador se incorpora al hollín, y permite que el hollín se queme a temperaturas más bajas. También se mejora la cinética de la combustión. Un procedimiento preferido para la administración de tales catalizadores es dosificando continuamente un aditivo que contiene metal en el combustible desde un recipiente de a bordo. El aditivo, a continuación, pasa a través del motor y hacia el sistema de escape donde entra en contacto con el FPD y el hollín sobre el FPD. Desafortunadamente, dichos aditivos que contienen metal pueden promover la formación de depósitos en el motor, lo que da lugar a mayores niveles de ensuciamiento del inyector en el motor.

35 **[0005]** La patente de EE. UU. 2005/039382 se refiere a una composición que comprende una fase orgánica, partículas amorfas de hierro, y al menos un agente anfífilico.

40 **[0006]** Los depósitos pueden dar lugar a la pérdida de rendimiento del motor y, finalmente, a un posible daño del motor. Se sabe que se pueden utilizar aditivos detergentes para reducir o eliminar la formación de depósitos en los inyectores. Sin embargo, particularmente en el caso de catalizadores de FPD de portados en combustibles, existe una necesidad continua de proporcionar composiciones que permitan la utilización de catalizadores eficaces de FPD y otros aditivos que contienen metal, mientras se controla el ensuciamiento del inyector y otros problemas relacionados con los depósitos del motor, mientras lo hace con la menor cantidad posible de aditivo, y por tanto el menor coste posible.

45 **[0007]** El documento WO 2006/135881 y el documento WO 2008/027881 se refieren a una composición de combustible que comprende un detergente de sal de amonio cuaternario.

50 **[0008]** Entre los catalizadores portados en combustibles (CPC), las dispersiones de composiciones de tierras raras o de hierro son conocidas como aditivos eficaces para la regeneración del FPD. Estas dispersiones coloidales deben tener una buena capacidad de dispersión en el medio en el que se introducen, una alta estabilidad con el tiempo y suficiente actividad catalítica. Las dispersiones coloidales conocidas no siempre satisfacen todos estos criterios. Por ejemplo, pueden tener una buena capacidad de dispersión pero no una estabilidad suficiente, especialmente en algunos tipos de combustible como los biocombustibles. Por otra parte, como se ha mencionado anteriormente, las dispersiones deben dar lugar a un ensuciamiento limitado del inyector. Además, la presencia de

un catalizador portado en combustibles en el combustible puede reducir la resistencia a la oxidación de dicho combustible, y más en particular en el caso de los biocombustibles.

[0009] Hay una necesidad de proporcionar composiciones que comprendan una dispersión de aditivos 5 activos para la regeneración del FPD con una buena estabilidad, un ensuciamiento limitado del inyector o que induzca una disminución limitada de la resistencia a la oxidación del combustible.

SUMARIO DE LA INVENCION

10 **[0010]** La presente invención proporciona una composición que comprende (A) una composición detergente que contiene (1) un detergente de sal de amonio cuaternario y (B) un catalizador de combustible que contiene un metal que se encuentra en forma de dispersión coloidal. La dispersión coloidal contiene una fase orgánica, partículas de un compuesto de hierro en su forma amorfa, y al menos un agente anfílico.

15 **[0011]** En algunas formas de realización las composiciones detergentes de la presente invención incluyen además (2) un detergente que contiene oxígeno.

[0012] La presente invención también proporciona un procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna mediante el suministro al motor de una composición que contiene la combinación de (A) 20 detergente y (B) dispersión coloidal que se describe anteriormente con el combustible del motor.

[0013] La presente invención proporciona además una composición combustible que contiene un combustible y una composición que contiene dicha combinación.

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0014] Varias características y formas de realización de la invención se describirán a continuación a modo de ilustración no limitante.

30 Detergente salino de amonio cuaternario

[0015] Las composiciones de la presente invención comprenden una sal de amonio cuaternario. La sal de amonio cuaternario puede ser el producto de reacción de: (i) al menos un compuesto que puede incluir: (a) el producto de condensación de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de 35 oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con el agente acilante donde el producto de condensación tiene al menos un grupo amino terciario; (b) una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y (c) un producto de reacción de Mannich que tiene al menos un grupo amino terciario, en el que el producto de reacción de Mannich procede de un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído, y una amina; y (ii) un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario del compuesto (i) a un nitrógeno 40 cuaternario. El agente de cuaternización puede incluir sulfatos de dialquilo, haluros de bencilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; hidrocarbilo epóxidos en combinación con un ácido o mezclas de los mismos.

[0016] Los compuestos del componente (i) (a), (i) (b) y (i) (c), se describe en mayor detalle a continuación, contienen al menos un grupo amino terciario, e incluyen compuestos que pueden alquilarse para contener al menos 45 un grupo amino terciario después de una etapa de alquilación.

[0017] Ejemplos de la sal de amonio cuaternario y procedimientos para su preparación se describen en las patentes de Estados Unidos: 4.253.980; 3.778.371; 4.171.959; 4.326.973; 4.338.206; y 5.254.138.

50 **[0018]** Las sales de amonio cuaternario se pueden preparar en presencia de un disolvente, que puede o puede no retirarse una vez que la reacción se haya completado. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, aceite diluyente, nafta de petróleo, y ciertos alcoholes. En una forma de realización, estos alcoholes contienen al menos 2 átomos de carbono, y en otras formas de realización al menos 4, al menos 6 o al menos 8 átomos de carbono. En otra forma de realización, el disolvente de la presente invención contiene de 2 a 20 átomos 55 de carbono, de 4 a 16 átomos de carbono, de 6 a 12 átomos de carbono, de 8 a 10 átomos de carbono, o tan sólo 8 átomos de carbono. Estos alcoholes normalmente tienen un sustituyente 2-(alquilo C₁₋₄), es decir, metilo, etilo, o cualquier isómero de propilo o butilo. Ejemplos de alcoholes adecuados incluyen 2-metilheptanol, 2-metildecanol, 2-etilpentanol, 2-etil-hexanol, 2-etilnonanol, 2-propilheptanol, 2-butilheptanol, 2-butiloctanol, isooctanol, dodecanol, ciclohexanol, metanol, etanol, propan-1-ol, 2-metil-2-ol, 2-metil-1-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, pentanol y sus isómeros,

y mezclas de los mismos. En una forma de realización, el disolvente de la presente invención es 2-etilhexanol, 2-etilnonanol, 2-metilheptanol, o combinaciones de los mismos. En una forma de realización, el disolvente de la presente invención incluye 2-etilhexanol.

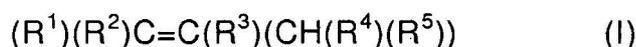
5 Sales de amonio cuaternario de succinimida

[0019] En una forma de realización, el detergente de sal cuaternaria comprende el producto de reacción de (i) (a) el producto de condensación de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante en el que el producto de
10 condensación tiene al menos un grupo amino terciario; y (ii) un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario del compuesto (i) a un nitrógeno cuaternario.

[0020] Los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo útiles en la presente invención incluyen el producto de reacción de un hidrocarburo de cadena larga, generalmente una poliolefina, con un ácido carboxílico
15 monoinsaturado o un derivado del mismo.

[0021] Los ácidos carboxílicos monoinsaturados adecuados o derivados de los mismos incluyen: (i) ácidos dicarboxílicos monoinsaturados C₄ a C₁₀, tales como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico; (ii) derivados de (i), tales como anhídridos o mono- o di-ésteres derivados de alcoholes C₁ a C₅ de (i); (iii) ácidos monocarboxílicos
20 monoinsaturados C₃ a C₁₀, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico; o (iv) derivados de (iii), tales como ésteres derivados de alcoholes C₁ a C₅ de (iii).

[0022] Los hidrocarburos de cadena larga adecuados para su uso en la preparación de los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo incluyen cualquier compuesto que contiene un enlace olefínico representado por la
25 fórmula general I, que se muestra en el presente documento:



en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ es, independientemente, hidrógeno o un grupo de base hidrocarbonada.
30 En algunas formas de realización al menos uno de R³, R⁴ o R⁵ es un grupo de base hidrocarbonada que contiene al menos 20 átomos de carbono.

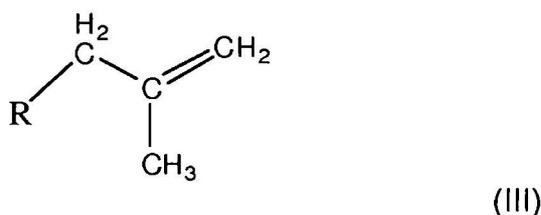
[0023] Estos hidrocarburos de cadena larga, que también se pueden describir como poliolefinas o polímeros de olefina, se hacen reaccionar con los ácidos y derivados carboxílicos monoinsaturados descritos anteriormente
35 para formar los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo utilizados para preparar el detergente que contiene nitrógeno de la presente invención. Los polímeros de olefina adecuados incluyen polímeros que comprenden una cantidad molar importante de mono-olefinas C₂ a C₂₀ o C₂ a C₅. Dichas olefinas incluyen etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, 1-octeno, o estireno. Los polímeros pueden ser homopolímeros, tales como poliisobutileno, así como copolímeros de dos o más de dichas olefinas. Los copolímeros adecuados incluyen copolímeros de etileno y
40 propileno, butileno e isobutileno, y propileno e isobutileno. Otros copolímeros adecuados incluyen aquellos en los que una cantidad molar menor de los monómeros de copolímero, por ejemplo del 1 al 10 % molar, es una di-olefina C₄ a C₁₈. Dichos copolímeros incluyen: un copolímero de isobutileno y butadieno; y un copolímero de etileno, propileno y 1,4-hexadieno.

[0024] En una forma de realización, al menos uno de los grupos -R de Fórmula (I) que se muestra más arriba procede del polibuteno, es decir, polímeros de olefinas C₄, incluyendo 1-buteno, 2-buteno e isobutileno. Los polímeros C₄ incluyen poliisobutileno. En otra forma de realización, al menos uno de los grupos -R de Fórmula I
45 procede de polímeros de etileno-alfa olefina, incluyendo polímeros de etileno-propileno-dieno. Ejemplos de documentos que describen copolímeros de olefina de etileno-alfa olefina y ter-polímeros de etileno-olefina inferior-dieno incluyen las patentes de Estados Unidos: 3.598.738; 4.026.809; 4.032.700; 4.137.185; 4.156.061; 4.320.019; 4.357.250; 4.658.078; 4.668.834; 4.937.299; y 5.324.800.

[0025] En otra forma de realización, los enlaces olefínicos de la fórmula (I) son predominantemente grupos de vinilideno, representados por la siguiente fórmula:
55



en la que cada R es un grupo hidrocarbilo; que en algunas formas de realización puede ser:



5

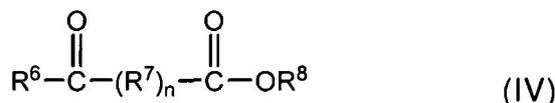
en la que R es un grupo hidrocarbilo.

[0026] En una forma de realización, el contenido de vinilideno de la fórmula (I) puede comprender al menos el 30 % molar de grupos vinilideno, al menos el 50 % molar de grupos vinilideno, o al menos el 70 % molar de grupos vinilideno. Dichos materiales y procedimientos de preparación se describen en las patentes de Estados Unidos: 5.071.919; 5.137.978; 5.137.980; 5.286.823. 5.408.018; 6.562.913; 6.683.138; 7.037.999; y las publicaciones de Estados Unidos: 2004/0176552A1; 2005/0137363; y 2006/0079652A1. Dichas productos están disponibles en el mercado en BASF, con el nombre comercial GLISSOPAL™ y de Texas PetroChemical, bajo el nombre comercial TPC 1105™ y TPC 595™.

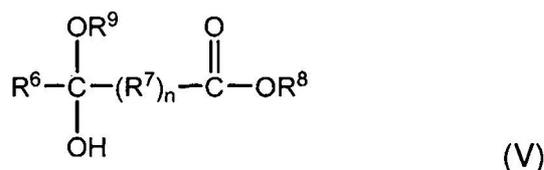
[0027] Los procedimientos de fabricación de agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo de la reacción de reactivos de ácidos carboxílicos monoinsaturados y los compuestos de Fórmula (I) son bien conocidos en la técnica y desvelados en: las patentes de Estados Unidos: 3,361,673; 3,401,118; 3,087,436; 3,172,892; 3,272,746; 3,215,707; 3,231,587; 3,912,764; 4,110,349; 4,234,435; 6,077,909; y 6,165,235.

[0028] En otra forma de realización, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo se puede preparar a partir de la reacción de un compuesto representado por la Fórmula (I) con al menos un reactivo carboxílico representado por las siguientes fórmulas:

25



y



30

en la que cada uno de R^6 , R^8 y R^9 es independientemente H o un grupo hidrocarbilo, R^7 es un grupo hidrocarbilo divalente, y n es 0 o 1. Estos compuestos y los procesos para su preparación se describen en las patentes de Estados Unidos: 5.739.356; 5.777.142; 5.786.490; 5.856.524; 6.020.500; y 6.114.547.

[0029] En aún otra forma de realización, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo se puede preparar a partir de la reacción de cualquier compuesto representado por la Fórmula (I) con cualquier compuesto representado por la Fórmula (IV) o la Fórmula (V), donde la reacción se lleva a cabo en presencia de al menos un aldehído o una cetona. Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, pentanal, hexanal, heptaldehído, octanal, benzaldehído, así como aldehídos superiores. Otros aldehídos son útiles, tales como dialdehídos, en particular glioxal, aunque generalmente se prefieren monoaldehídos. En una forma de realización, el aldehído es formaldehído, que puede suministrarse en solución acuosa a menudo referida como formalina, pero que se utiliza más a menudo en la forma polimérica referida como paraformaldehído. El paraformaldehído se considera un equivalente reactivo de y/o la fuente de formaldehído. Otros equivalentes reactivos incluyen hidratos o trímeros cíclicos. Las cetonas adecuadas incluyen acetona, butanona, metil etil cetona, así como otras cetonas. En algunas formas de realización, uno de los dos grupos hidrocarbilo de la cetona es un grupo metilo. También son útiles mezclas de dos o más aldehídos y/o cetonas. Dichos agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo y los procesos para prepararlos se describen en las patentes de Estados Unidos: 5.840.920; 6.147.036; y 6.207.839.

[0030] En otra forma de realización, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo puede incluir compuestos de ácidos alcanóicos de metilen-bis-fenol. Dichos compuestos pueden ser el producto de condensación de (i) un compuesto aromático de la fórmula:



y (ii) al menos en reactante carboxílico tal como los compuestos de fórmula (IV) y (V) descritos anteriormente, en la que, en la fórmula (VI): cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo; m es 0 o un número entero de 1 hasta 6, con la condición de que m no sea superior al número de valencias del grupo Ar correspondiente disponibles para su sustitución; Ar es un grupo o resto aromático que contiene de 5 a 30 átomos de carbono y de 0 a 3 sustituyentes opcionales tales como grupos amino, hidroxilo o alquil-polioxialquilo, nitro, aminoalquilo, y carboxi, o combinaciones de dos o más de dichos sustituyentes opcionales; Z es independientemente -OH, -O, un grupo alcoxi inferior, o $-(OR^{10})_bOR^{11}$ en la que cada R^{10} es independientemente un grupo hidrocarbilo divalente, b es un número de 1 a 30, y R^{11} es -H o un grupo hidrocarbilo; y c es un número que oscila de 1 a 3.

[0031] En una forma de realización, al menos un grupo hidrocarbilo en el resto aromático procede del polibuteno. En una forma de realización, la fuente de los grupos hidrocarbilo descritos anteriormente son polibutenos obtenidos por polimerización de isobutileno en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro.

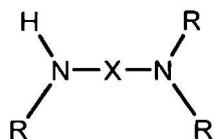
[0032] Dichos compuestos y los procesos para su preparación se describen en las patentes de Estados Unidos: 3.954.808; 5.336.278; 5.458.793; 5.620.949; 5.827.805; y 6.001.781.

[0033] En otra forma de realización, la reacción de (i) con (ii), opcionalmente en presencia de un catalizador ácido tal como ácidos sulfónicos orgánicos, heteropoliácidos, y ácidos minerales, se puede llevar a cabo en presencia de al menos un aldehído o una cetona. El reactivo de aldehído o cetona empleado en esta forma de realización es el mismo que los descritos anteriormente. Dichos compuestos y los procesos para su preparación se describen en la patente de Estados Unidos: 5.620.949.

[0034] Todavía otros procedimientos de fabricación de agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo adecuados se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos: 5.912.213; 5.851.966; y 5.885.944.

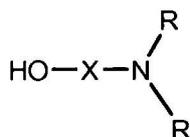
[0035] Los detergentes de sales de amonio cuaternario de succinimida se derivan por reacción del agente acilante sustituido con hidrocarbilo descrito anteriormente, con un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con el agente acilante. En una forma de realización, los compuestos adecuados contienen al menos un grupo amino terciario.

[0036] En una forma de realización, este compuesto puede estar representado por una de las siguientes fórmulas:



(VII)

y



(VIII)

5

en las que, para ambas Fórmulas (VII) y (VIII), cada X es independientemente un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; y cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo.

- 10 **[0037]** Los compuestos adecuados incluyen, pero no se limitan a: 1-aminopiperidina, 1-(2-aminoetil) piperidina, 1-(3-aminopropil)-2-pipecolina, 1-metil-(4-metilamino) piperidina, 1-amino-2,6-dimetilpiperidina, 4-(1-pirrolidinil) piperidina, 1-(2-aminoetil) pirrolidina, 2-(2-aminoetil)-1-metilpirrolidina, N,N-dietiletilendiamina, N,N-dimetiletilendiamina, N,N-dibutyletilendiamina, N,N,N'-trimetiletilendiamina, N,N-dimetil-N'-etiletilendiamina, N,N-dietil-N'-metiletilendiamina, N,N,N'-trietiletilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilaminopropil-amina, 3-dibutylaminopropilamina, N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina, N,N,2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina, 2-amino-5-dietilaminopentano, N,N,N',N'-tetraetildietilentriamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-iminobis (N,N-dimetilpropilamina), o combinaciones de las mismas. En algunas formas de realización, la amina usada es 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilamino-propilamina, 1-(2-aminoetil) pirrolidina, N,N-dimetiletilendiamina, o combinaciones de las mismas.

20

[0038] Los compuestos adecuados incluyen además compuestos heterocíclicos sustituidos con aminoalquilo tales como 1-(3-aminopropil) imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil) piperidina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-aminobis (N,N-dimetilpropilamina). Estos se han mencionado en la lista anterior.

- 25 **[0039]** Todavía adicionalmente, compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante que también tienen un grupo amino terciario incluyen: alcanolaminas, incluyendo pero no limitado a trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris (hidroxietil) amina, y N,N,N-tris (hidroximetil) amina.

- 30 **[0040]** Los detergentes de sales de amonio cuaternario de succinimida usados en la presente invención se forman mediante la combinación del producto de reacción descrito anteriormente (el producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante y que tiene además al menos un grupo amino terciario) con un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario a un nitrógeno cuaternario. Los agentes de cuaternización adecuados se describen en mayor detalle a continuación. En algunas formas de realización estas preparaciones se pueden llevar a cabo en forma pura o en presencia de un disolvente, tal como se describe anteriormente. A modo de ejemplo no limitante, a continuación se proporcionan preparaciones de sales de amonio cuaternario de succinimida.

- 40 **[0041]** De acuerdo con una forma de realización, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo es anhídrido succínico de poliisobutileno y el compuesto que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante es dimetilaminopropilamina, N-metil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietil-aminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, dibutilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina, hexametilentetramina, y bis (hexametilen) triamina.

45

Ejemplo Q-1

- [0042]** El anhídrido succínico de poliisobutileno (100 partes en peso), que a su vez se prepara por reacción de poliisobutileno de alto contenido de vinilideno de un peso molecular promedio en número de 1000 y anhídrido maleico, se calienta a 80 °C y se carga en un recipiente de reacción con camisa equipado con agitador, condensador, bomba de alimentación unido a una tubería de adición sublínea, línea de nitrógeno y un sistema controlador del termopar/temperatura. El recipiente de reacción se calienta a 100 °C. Se carga dimetilaminopropilamina (10,9 partes en peso) a la reacción, manteniendo la temperatura del lote por debajo de 120 °C, durante un período de 8 horas. La mezcla de reacción se calienta entonces a 150 °C y se mantiene a temperatura durante 4 horas, dando como resultado un detergente de succinimida no cuaternizada.
- 10 **[0043]** Una porción del detergente de succinimida no cuaternizada (100 partes en peso) se carga entonces a un recipiente de reacción similar. Se añade ácido acético (5,8 partes en peso) y 2-etil-hexanol (38,4 partes en peso) al recipiente y la mezcla se agita y se calienta a 75 °C. Se añade óxido de propileno (8,5 partes en peso) al recipiente de reacción durante 4 horas, manteniendo la temperatura de reacción a 75 °C. El lote se mantiene a temperatura durante 4 horas. El producto resultante contiene un detergente de succinimida cuaternizado.

15

Ejemplo Q-2:

- [0044]** Se prepara un detergente de succinimida no cuaternizada a partir de una mezcla de anhídrido succínico de poliisobutileno (100 partes en peso), como se ha descrito anteriormente, y aceite diluyente - Pilot 900 (17,6 partes en peso), que se calienta con agitación a 110 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añade lentamente dimetilaminopropilamina (DMAPA, 10,8 partes en peso) durante 45 minutos manteniendo la temperatura del lote por debajo de 115 °C. La temperatura de reacción se aumenta a 150 °C y se mantiene durante otras 3 horas. El compuesto resultante es un detergente DMAPA de succinimida no cuaternizada. Una porción de este detergente de succinimida no cuaternizada (100 partes en peso) se calienta con agitación a 90 °C. Se carga sulfato de dimetilo (6,8 partes en peso) en el recipiente de reacción y se reanuda la agitación a 300 rpm bajo una atmósfera de nitrógeno. La reacción exotérmica resultante eleva la temperatura del lote a ~100 °C. La reacción se mantiene a 100 °C durante 3 horas antes de enfriar de nuevo y de decantar. El producto resultante contiene una sal de amonio cuaternario de sulfato de dimetilo.

30 *Salas de amonio cuaternario de amina sustituida con polialqueno*

- [0045]** En una forma de realización, la sal de amonio cuaternario es el producto de reacción de: (i) (b) una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y (ii) un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario del compuesto (i) a un nitrógeno cuaternario.

35

- [0046]** Las aminas sustituidas con polialqueno adecuadas se pueden derivar de un polímero de olefina y una amina, tal como amoniaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de los mismos. Se pueden preparar por una variedad de procedimientos. Las aminas sustituidas con polialqueno adecuadas o las aminas de las que se derivan contienen un grupo amino terciario o pueden alquilarse hasta que contengan un grupo amino terciario, a condición de que la amina sustituida con polialqueno tenga al menos un grupo amino terciario cuando se hace reaccionar con el agente de cuaternización.

40

- [0047]** Un procedimiento de preparación de una amina sustituida con polialqueno implica la reacción de un polímero olefínico halogenado con una amina, como se describe en las patentes de Estados Unidos: 3.275.554; 3.438.757; 3.454.555; 3.565.804; 3.755.433; y 3.822.289.

45

- [0048]** Otro procedimiento de preparación de una amina sustituida con polialqueno implica la reacción de una olefina hidro-formilada con una poliamina y la hidrogenación del producto de reacción, como se describe en las patentes de Estados Unidos: 5.567.845 y 5.496.383.

50

- [0049]** Otro procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno implica la conversión de un polialqueno, por medio de un reactivo de epoxidación convencional, con o sin un catalizador, en el epóxido correspondiente y convertir el epóxido en la amina sustituida con polialqueno por reacción con amoniaco o una amina bajo condiciones de aminación reductora, como se describe en la patente de Estados Unidos: 5.350.429.

55

- [0050]** Otro procedimiento para la preparación de una amina sustituida con polialqueno implica la hidrogenación de un β -aminonitrilo, obtenido por reacción de una amina con un nitrilo, como se describe en la patente de Estados Unidos: 5.492.641.

[0051] Otro procedimiento más para la preparación de una amina sustituida con polialqueno implica la hidroformilación de polibuteno o poliisobutileno, con un catalizador, tal como rodio o cobalto, en presencia de CO, H₂ y NH₃ a presiones y temperaturas elevadas, como se describe en las patentes de Estados Unidos: 4.832.702; 5.496.383 y 5.567.845.

5

[0052] Los procedimientos anteriores para la preparación de amina sustituida con polialqueno tienen solamente fines ilustrativos y no pretenden ser una lista exhaustiva. Las aminas sustituidas con polialqueno de la presente invención no están limitadas en su alcance a los procedimientos para su preparación descritos anteriormente.

10

[0053] La amina sustituida con polialqueno se puede derivar de polímeros de olefina. Los polímeros de olefina adecuados para preparar las aminas sustituidas con polialqueno de la invención son los mismos que los descritos anteriormente.

[0054] La amina sustituida con polialqueno se puede derivar de amoniaco, monoaminas, poliaminas, o mezclas de los mismos; incluidas mezclas de diferentes monoaminas, mezclas de diferentes poliaminas, y mezclas de monoaminas y poliaminas (que incluyen diaminas). Las aminas adecuadas incluyen hidrocarburos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos y aminas carbocíclicas.

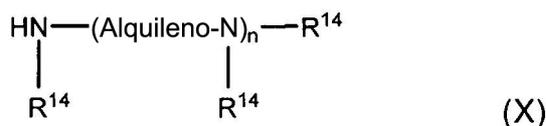
[0055] En una forma de realización, las aminas se pueden caracterizar por la fórmula:



en la que R¹² y R¹³ son cada uno independientemente hidrógeno, hidrocarburo, hidrocarburo sustituido con amino, hidrocarburo sustituido con hidroxilo, hidrocarburo sustituido con alcoxi, o grupos acilimidoilo a condición de que no más de uno de R¹² y R¹³ sea hidrógeno. La amina puede estar caracterizada por la presencia de al menos un grupo amino primario (H₂N-) o un grupo amino secundario (HN<). Estas aminas, o las aminas sustituidas con polialqueno que se utilizan para preparar se pueden alquilar cuando sea necesario para asegurarse de que contengan al menos un grupo amino terciario. Ejemplos de monoaminas adecuadas incluyen etilamina, dimetilamina, dietilamina, n-butilamina, dibutilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metilaurilamina, oleilamina, N-metil-octilamina, dodecilamina, dietanolamina, morfolina, y octadecilamina.

[0056] Las poliaminas de las que se deriva el detergente incluyen principalmente aminas de alquileo conforme, en su mayor parte, a la fórmula:

35



en la que n es un número entero normalmente menor que 10, cada R¹⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que normalmente tiene hasta 30 átomos de carbono, y el grupo alquileo normalmente es un grupo alquileo que tiene menos de 8 átomos de carbono. Las aminas de alquileo incluyen principalmente, aminas de etileno, aminas de hexileno, aminas de heptileno, aminas de octileno, otras aminas de polimetileno. Se ejemplifican específicamente con: etilendiamina, dietilentriamina, triilentetramina, propilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di (heptametileno) triamina, tripropilenglicoltetramina, tetraetilenpentamina, trimetilendiamina, pentaetilenhexamina, di-(trimetileno) triamina, aminopropilmorfolina y dimetilaminopropilamina. Del mismo modo son útiles homólogos superiores tales como los obtenidos por condensación de dos o más de las alquilenaminas ilustradas anteriormente. La tetraetilenpentamina es particularmente útil.

[0057] Las aminas de etileno, también conocidas como polietilen-poliaminas, son especialmente útiles. Se describen con cierto detalle en el epígrafe "Ethylene Amines" en la Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk y Othmer, vol. 5, pp. 898-905, Interscience Publishers, Nueva York (1950).

50

[0058] Cualquiera de las aminas sustituidas con polialqueno anteriores, o las aminas de las que se derivan,

que son aminas secundarias o primarias, se pueden alquilar a aminas terciarias utilizando agentes de alquilación antes de que se hagan reaccionar con los agentes de cuaternización para formar los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención. Los agentes alquilantes adecuados incluyen los agentes de cuaternización que se describen a continuación.

5

[0059] Las sales de amonio cuaternario de amina sustituida con polialqueno de la presente invención se forman combinando el producto de reacción descrito anteriormente (la amina sustituida con polialqueno, que tiene al menos un grupo amino terciario) con un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario a un nitrógeno cuaternario. Los agentes de cuaternización adecuados se describen con mayor detalle a continuación.

10 A modo de ejemplo no limitante, a continuación se proporciona una preparación de una sal de amonio cuaternario de amina sustituida con polialqueno.

Ejemplo Q-3

15 **[0060]** Un aparato adecuado para manejar gas de cloro y de cloruro de hidrógeno (reactor de vidrio, agitador de vidrio, juntas de PTFE, un termopocillo de vidrio para termopar) está conectado a depuradores de hidróxido de sodio. El recipiente de vidrio se carga con poliisobutileno de bajo contenido de vinilideno con un Mn de 1000 (PIB, 100 gramos) y se calienta a 110-120 °C. Se hace burbujear cloro (70 gramos) en el reactor durante 7 horas. La mezcla de reacción se burbujeó con nitrógeno a 110-120 °C durante la noche para eliminar el HCl.

20

[0061] El cloruro de PIB resultante se transfiere a un autoclave y el autoclave se sella. Por cada mol (~1030 g) de cloruro de PIB, se añade 1 mol de dimetilamina gaseosa (DMA, 45 g) y la reacción se calienta a 160-170 °C y se mantiene durante 8 horas, o hasta que no se observa una mayor reducción de la presión. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se libera la presión. Se añade suficiente disolvente Solvesso 150™ para hacer una solución activa al 70 % en p/p y la reacción se agitó hasta homogeneidad. La solución de poliisobuteno-dimetilamina (PIB-DMA) resultante se transfiere a un embudo de separación y se lavó dos veces con solución de hidróxido sódico 2 M, para eliminar el HCl y el NaCl. Después de la separación, el producto se seca sobre MgSO₄ y se filtró a través de una almohadilla de Celite™.

25 **[0062]** La solución de PIB-DMA resultante (41 gramos de la solución activa al 70 %) se carga en un recipiente de reacción de vidrio y se agitó a temperatura ambiente. Se añade sulfato de dimetilo (3,3 gramos) gota a gota durante un minuto para proporcionar la sal de amonio cuaternario. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una capa de nitrógeno y se toma una muestra y se valora con indicador verde de bromocresol. El compuesto resultante es un detergente de sal de amonio cuaternario de una amina sustituida con polialqueno.

35

Sales de amonio cuaternario de Mannich

[0063] En una forma de realización, la sal de amonio cuaternario es el producto de reacción de: (i) (c) un producto de reacción de Mannich; y (ii) un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario del compuesto (i) a un nitrógeno cuaternario. Los productos de reacción de Mannich adecuados tienen al menos un grupo amino terciario y se preparan a partir de la reacción de un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído, y una amina.

45 **[0064]** El sustituyente hidrocarbilo del fenol sustituido con hidrocarbilo puede tener de 10 a 400 átomos de carbono, en otro caso de 30 a 180 átomos de carbono, y en un ejemplo más de 10 o 40 a 110 átomos de carbono. Este sustituyente hidrocarbilo se puede derivar de una olefina o una poliolefina. Las olefinas útiles incluyen alfa-olefinas, tales como 1-deceno, que están disponibles en el mercado. Las poliolefinas adecuadas incluyen las descritas en las secciones anteriores. El fenol sustituido con hidrocarbilo se puede preparar por alquilación de fenol con una de estas olefinas o poliolefinas adecuadas, tales como un poliisobutileno o polipropileno, con procedimientos de alquilación bien conocidos.

50 **[0065]** El aldehído utilizado para formar el detergente de Mannich puede tener de 1 a 10 átomos de carbono, y en general es formaldehído o un equivalente reactivo del mismo, tal como formalina o paraformaldehído.

55 **[0066]** La amina usada para formar el detergente de Mannich puede ser una monoamina o una poliamina. Las aminas adecuadas para preparar el producto de reacción de Mannich de la invención son las mismas que se describen en las secciones anteriores.

[0067] En una forma de realización, el detergente de Mannich se prepara haciendo reaccionar un fenol

sustituido con hidrocarbilo, un aldehído, y una amina, como se describe en la patente de Estados Unidos 5.697.988. En una forma de realización, el producto de reacción de Mannich se prepara a partir de: un alquilfenol derivado de un poliisobutileno; formaldehído; y una monoamina primaria, monoamina secundaria, o alquilendiamina. En algunas de dichas formas de realización, la amina es etilendiamina o dimetilamina. Otros procedimientos de preparación de productos de reacción de Mannich adecuados se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos: 5.876.468 y 5.876.468.

[0068] Como se ha descrito anteriormente, con algunas de las aminas puede ser necesario hacer reaccionar adicionalmente el producto de reacción de Mannich con un epóxido o carbonato, u otro agente de alquilación, con el fin de obtener el grupo amino terciario.

[0069] Las sales de amonio cuaternario de Mannich usadas en la presente invención se forman mediante la combinación del producto de reacción descrito anteriormente (el producto de reacción de Mannich que tiene al menos un grupo amino terciario) con un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario a un nitrógeno cuaternario. Los agentes de cuaternización adecuados se describen en mayor detalle a continuación. A modo de ejemplo no limitante, a continuación se proporciona una preparación de una sal de amonio cuaternario de Mannich.

Ejemplos Q-4

[0070] El fenol alquilado (800 gramos), que a su vez se prepara a partir poliisobutileno de Mn de 1000, y aceite diluyente SO-44 (240 gramos) se carga a un recipiente de reacción que coincide con la descripción anterior. Se aplica una capa de nitrógeno al recipiente y la mezcla se agita a 100 rpm. A esta mezcla se le añade formalina (55,9 gramos) (gota a gota) durante 50 minutos. Después de ello, se añadió dimetilamina (DMA, 73,3 gramos) (gota a gota) durante los próximos 50 minutos. La mezcla se calienta a 68 °C y se mantiene durante una hora. A continuación la mezcla se calienta a 106 °C y se mantiene durante otras 2 horas. La temperatura de la mezcla se aumentó a continuación a 130 °C y se mantiene durante 30 minutos antes de dejar que la mezcla se enfríe a temperatura ambiente. La mezcla se purifica por destilación a vacío (a 130 °C y -90 kPa) para eliminar cualquier resto de agua, produciendo una DMA de Mannich.

[0071] La DMA de Mannich (1700 gramos) se añade a un recipiente de reacción. Se añade óxido de estireno (263 gramos), ácido acético (66 gramos) y metanol (4564 gramos) al recipiente y la mezcla se calienta con agitación a reflujo (~ 75 °C) durante 6,5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. La reacción se purifica por destilación al vacío (a 30 °C y -80 kPa). El compuesto resultante es un detergente de sal de amonio cuaternario de Mannich.

El agente de cuaternización

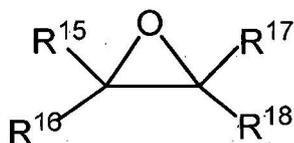
[0072] Los agentes de cuaternización adecuados para preparar cualquiera de los detergentes de sales de amonio cuaternario descritos anteriormente incluyen sulfatos de dialquilo, haluros de bencilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, hidrocarbilepóxidos utilizados en combinación con un ácido, o mezclas de los mismos.

[0073] En una forma de realización, el agente de cuaternización incluye: haluros tales como cloruro, yoduro o bromuro; hidróxidos; sulfonatos; sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo; sulfonas; fosfatos; alquilfosfatos C₁₋₁₂; di-alquilfosfatos C₁₋₁₂; boratos; alquilboratos C₁₋₁₂; nitritos; nitratos; carbonatos; bicarbonatos; alcanos; O, O-di-alquilditiofosfatos C₁₋₁₂; o mezclas de los mismos.

[0074] En una forma de realización, el agente de cuaternización puede ser: un sulfato de dialquilo tal como sulfato de dimetilo; N-óxidos; sulfonas tales como propano o butano sulfona; haluros de alquilo, acilo o aralquilo tales como cloruro de metilo y de etilo, bromuro o yoduro o cloruro de bencilo; carbonatos sustituidos con hidrocarbilo (o alquilo); o combinaciones de los mismos. Si el haluro de aralquilo es cloruro de bencilo, el anillo aromático está opcionalmente sustituido adicionalmente con grupos alquilo o alqueno.

[0075] Los grupos hidrocarbilo (o alquilo) de los carbonatos sustituidos con hidrocarbilo pueden contener de 1 a 50, de 1 a 20, de 1 a 10 o de 1 a 5 átomos de carbono por grupo. En una forma de realización, los carbonatos sustituidos con hidrocarbilo contienen dos grupos hidrocarbilo que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de carbonatos sustituidos con hidrocarbilo adecuados incluyen carbonato de dimetilo o dietilo.

[0076] En otra forma de realización, el agente de cuaternización puede ser un hidrocarbilepóxido, como se representa por la siguiente fórmula:



(XI)

en la que R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ pueden ser, independientemente, H o un grupo hidrocarbilo C₁₋₅₀. Ejemplos de hidrocarbilepóxidos adecuados incluyen: óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estilbena, epóxidos C₂₋₅₀, o sus combinaciones.

[0077] Se puede utilizar cualquiera de los agentes de cuaternización que se han descrito anteriormente, incluyendo los hidrocarbilepóxidos, en combinación con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, y similares.

Detergente que contiene oxígeno

[0078] En algunas formas de realización las composiciones detergentes usadas en la presente invención comprenden un detergente que contiene oxígeno. El detergente que contiene oxígeno puede comprender un hidrocarburo sustituido con al menos dos funcionalidades carboxi en forma de ácidos o al menos una funcionalidad carboxilo en forma de anhídrido. En algunas formas de realización el aditivo es un hidrocarburo sustituido con al menos dos funcionalidades carboxi en forma de ácidos o anhídridos. En otras formas de realización el aditivo es un agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo. En otras formas de realización el aditivo hidrocarbonado sustituido es un compuesto ácido dímero. En todavía otras formas de realización el aditivo hidrocarbonado sustituido de la presente invención incluye una combinación de dos o más de los aditivos descritos en esta sección.

[0079] Los aditivos hidrocarbonados sustituidos adecuados incluyen ácidos dímeros. Los ácidos dímeros son un tipo de polímero di-ácido derivado de ácidos grasos y/o poliolefinas, incluyendo los polialquenos descritos en este documento, que contienen la funcionalidad ácido. En algunas formas de realización, el ácido dímero que se utiliza en la presente invención procede de poliolefinas C₁₀ a C₂₀, C₁₂ a C₁₈ y/o C₁₆ a C₁₈.

[0080] Estos aditivos hidrocarbonados sustituidos incluyen ácidos, halogenuros, anhídridos succínicos y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, los agentes son ácidos o anhídridos, y en otras formas de realización los agentes son anhídridos, y aún en otras formas de realización los agentes son anhídridos hidrolizados. El hidrocarburo del aditivo hidrocarbonado sustituido y/o el grupo hidrocarbilo primario del agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo contiene generalmente un promedio de al menos 8, o 30, o 35 hasta 350, o hasta 200, o hasta 100 átomos de carbono. En una forma de realización, el grupo hidrocarbilo procede de un polialqueno.

[0081] Los polialquenos adecuados incluyen homopolímeros e interpolímeros de monómeros de olefina polimerizables de 2 a 16 o a 6, o a 4 átomos de carbono. Las olefinas y poliolefinas adecuadas incluyen cualquiera de las descritas en las secciones anteriores. En algunas formas de realización, la olefina es una monoolefina, tal como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, y 1-octeno; o un monómero poliolefínico, tal como monómero diolefínico, como 1,3-butadieno e isopreno. En una forma de realización, el interpolímero es un homopolímero. Un ejemplo de un polímero es un polibuteno. En un caso el 50 % del polibuteno procede de isobutileno. Los polialquenos se preparan por procedimientos convencionales.

[0082] En una forma de realización, los grupos hidrocarbilo se derivan de polialquenos que tienen un n de al menos 1300, o 1500, o 1600 hasta 5000, o 3000, o 2500, o 2000, o 1800, y la Mw/Mn es de 1,5 o 1,8, o 2, o a 2,5 a 3,6, o 3,2. En algunas formas de realización el polialqueno es poliisobutileno con un peso molecular de 800 a 1200.

[0083] En otra forma de realización, el hidrocarburo y/o los agentes acilantes succínicos sustituidos se preparan haciendo reaccionar el polialqueno descrito anteriormente con un exceso de anhídrido maleico para proporcionar agentes acilantes succínicos sustituidos en los que el número de grupos succínicos por cada peso equivalente de grupo sustituyente es de al menos 1,3, o 1,5, o 1,7, o a 1,8. El número máximo generalmente no será superior a 4,5, o 2,5, o 2,1, o 2,0. El polialqueno en el presente documento puede ser cualquiera de los descritos anteriormente. En otra forma de realización, el grupo hidrocarbonado y/o hidrocarbilo contiene un promedio de 8, o

10, o 12 hasta 40, o 30, o 24, o 20 átomos de carbono. En una forma de realización, el grupo hidrocarbilo contiene un promedio de 16 a 18 átomos de carbono.

[0084] La olefina, oligómero de olefina, o polialqueno se pueden hacer reaccionar con el reactivo carboxílico de manera que haya al menos una mol de reactivo carboxílico por cada mol de olefina, oligómero de olefina, o polialqueno que reacciona.

[0085] Ejemplos de patentes que describen diversos procedimientos para preparar agentes acilantes útiles incluyen las patentes de Estados Unidos: 3.172.892; 3.215.707; 3.219.666; 3.231.587; 3.912.764; 4.110.349; y 10 4.234.435.

[0086] En algunas formas de realización, los aditivos hidrocarbonados sustituidos y/o agentes acilantes succínicos sustituidos con hidrocarbilo contienen la funcionalidad di-ácido. En algunas formas de realización, el grupo hidrocarbilo del agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo procede de poliisobutileno y la 15 funcionalidad di-ácido del agente procede de grupos de ácido carboxílico, tales como ácido succínico sustituido con hidrocarbilo. En algunas formas de realización el agente acilante sustituido con hidrocarbilo comprende uno o más grupos de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo. En algunas formas de realización el agente acilante sustituido con hidrocarbilo comprende una o más grupos de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo hidrolizado.

[0087] En algunas formas de realización, el detergente que contiene oxígeno es un compuesto de poliisobutileno con un anhídrido succínico o grupo de cabeza de ácido succínico. El detergente que contiene oxígeno puede ser un anhídrido succínico de poliisobutileno y/o una versión hidrolizado del mismo. La preparación de los 20 detergentes adecuados que contienen oxígeno se describe en la solicitud de patente internacional WO 2006/063161 A2.

[0088] A modo de ejemplo no limitante, a continuación se proporcionan las preparaciones de dos detergentes que contienen oxígeno.

30 Ejemplo O-1

[0089] Se carga Glissopal™ 1000 (18,18 kg) en un recipiente sellado a 100 °C y se agita. El recipiente se calienta a 167 °C y se aplica vacío. El recipiente se presuriza entonces con una atmósfera de nitrógeno (100 kPa) mientras se calienta a 175 °C. Una vez que el material alcanza 175 °C, se añade anhídrido maleico (2,32 kg) 35 a través de una bomba de jeringa con camisa (bomba ISCO) equipada con líneas trazadas en un período de aproximadamente 9 horas. La temperatura de reacción se eleva lentamente en el transcurso de la alimentación de anhídrido maleico desde 175 °C a 225 °C al final de la carga. La reacción se mantiene entonces a 225 °C durante 10 horas. El anhídrido succínico de poliisobutileno (PIBSA) resultante tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 570 cSt (mm/s), y un índice de acidez total (TAN) de 127 mg de KOH/g.

40 Ejemplo O-2

[0090] El PIBSA del Ejemplo O-1 (340 gramos) se carga en un recipiente de reacción y se mezcla con Pilot™ 900 (60 gramos). El contenido del recipiente se agitó a 400 rpm durante 1 hora y a continuación se calienta a 90 °C. 45 El recipiente se carga entonces con nitrógeno para proporcionar una atmósfera inerte. Se añade agua (5,9 gramos) a la mezcla durante 10 minutos. A continuación la mezcla se agita durante 2 horas. El PIBSA hidrolizado resultante tiene un índice de acidez total de 163 mg/KOH y una viscosidad cinemática a 100 °C de 500 mm/s (cSt). El producto formado contiene el 85 % en peso del producto hidrolizado y el 15 % en peso de Pilot® 900. La proporción de carbonilo a agua es de 0,5:1.

[0091] Cuando las composiciones detergentes usadas en la presente invención contienen tanto un detergente de sal de amonio cuaternario como un detergente que contiene oxígeno, la relación ponderal de detergente de sal de amonio cuaternario al detergente que contiene oxígeno puede ser de 1:10 a 10:1, de 1:8 a 8:1, 50 de 1:1 a 8:1 o de 3:1 a 7:1, en donde todas las relaciones ponderales son en base libre de disolvente. En otras formas de realización la relación ponderal puede ser de 2:1 a 4:1.

[0092] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene carácter

predominantemente hidrocarbonado. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes hidrocarburo, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueno), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalqueno), y sustituyentes aromáticos sustituidos con compuestos aromáticos, alifáticos, y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes forman juntos un anillo); sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y fluoro), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, y sulfoxilo); sustituyentes heteroátomos, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen átomos distintos al carbono en un anillo o cadena, por lo demás compuesto por átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno, y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no más de dos, preferentemente no más de un sustituyente no hidrocarbonado estará presente por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; normalmente, no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

15 Catalizador de combustible que contiene metal

[0093] Las composiciones de la presente invención comprenden un catalizador de combustible que contiene un metal.

20 **[0094]** Este catalizador de combustible que contiene metal está en forma de dispersión coloidal, que comprende: una fase orgánica; partículas de un compuesto de hierro en su forma amorfa; y al menos un agente anfífilo.

25 **[0095]** En la presente descripción, la expresión "dispersión coloidal" designa cualquier sistema constituido por partículas sólidas finas de un compuesto de hierro, con dimensiones coloidales, en suspensión en una fase líquida, dichas partículas opcionalmente también contienen cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tales como iones de acetato o de amonio, por ejemplo. Cabe señalar que, en una dispersión de este tipo, el hierro puede estar completamente en forma de coloides o simultáneamente en forma de iones y en forma de coloides.

30 **[0096]** La dispersión de la invención es una dispersión en una fase orgánica.

[0097] Esta fase orgánica se selecciona en función de la utilización de la dispersión.

35 **[0098]** La fase orgánica puede estar basada en un hidrocarburo apolar.

[0099] Ejemplos de fases orgánicas adecuadas incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano o nonano, hidrocarburos cicloalifáticos inertes tales como ciclohexano, ciclopentano o cicloheptano, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos o naftenos líquidos. También son adecuadas fracciones de petróleo ISOPAR o SOLVESSO (marca comercial registrada propiedad de EXXON), en particular, SOLVESSO 100 que contiene esencialmente una mezcla de metiletil- y trimetil-benceno, SOLVESSO 150 que comprende una mezcla de alquilbencenos, en particular, dimetilbenceno y tetrametilbenceno, e ISOPAR que esencialmente contiene hidrocarburos C-11 y C-12 iso- y cicloparafínicos.

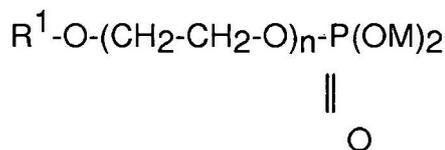
45 **[0100]** También es posible utilizar hidrocarburos clorados como fase orgánica, tales como cloro- o dicloro-benceno o clorotolueno. Se pueden contemplar éteres y cetonas alifáticos y cicloalifáticos tales como éter diisopropílico, éter dibutílico, metilisobutilcetona, diisobutilcetona u óxido de mesitilo.

50 **[0101]** Claramente, la fase orgánica se puede basar en una mezcla de dos o más hidrocarburos del tipo descrito anteriormente.

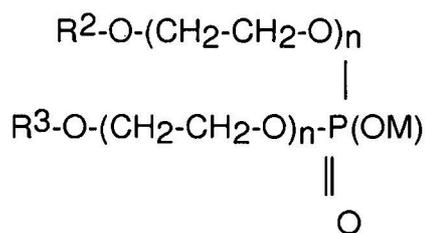
[0102] Las partículas de la dispersión de la invención son partículas de un compuesto de hierro, cuya composición corresponde esencialmente a un óxido y/o hidróxido y/u oxihidróxido de hierro. El hierro generalmente está esencialmente presente en estado de oxidación 3. Las partículas también contienen un agente complejante. El agente complejante se corresponde con el que se utiliza en el proceso para la preparación de la dispersión, como tal o en forma de complejo de hierro.

[0103] Las partículas de la dispersión de la invención se basan en un compuesto de hierro que es amorfo. Este carácter amorfo se puede demostrar por análisis de rayos X, puesto que los diagramas de rayos X obtenidos no presentan picos significativos.

- [0104]** De acuerdo con una característica de la invención, al menos el 85 %, más en particular al menos el 90 % y aún más especialmente al menos el 95 % de las partículas del compuesto de hierro son partículas primarias. El término "partícula primaria" significa una partícula que es completamente discreta y que no se agrega con otra o algunas otras partículas. Esta característica se puede demostrar examinando la dispersión mediante TEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución).
- [0105]** También es posible utilizar la técnica de crio-TEM para determinar el grado de agregación de las partículas elementales. Permite el examen microscópico electrónico de transmisión (TEM) de las muestras que han sido congeladas en su medio natural que es agua o diluyentes orgánicos tales como disolventes aromáticos o alifáticos, por ejemplo SOLVESSO e ISOPAR, o ciertos alcoholes tales como etanol.
- [0106]** La congelación se lleva a cabo en películas delgadas de 50 nm a 100 nm de espesor aproximadamente, bien en etano líquido para las muestras acuosas o en nitrógeno líquido para las demás.
- [0107]** La crio-TEM conserva el grado de dispersión de las partículas y es representativa de lo que hay presente en el medio real.
- [0108]** Esta característica de las partículas de la dispersión contribuye a su estabilidad.
- [0109]** Además, las partículas del compuesto de hierro en la dispersión de la invención tienen una granulometría fina. Tienen un d_{50} en el intervalo de 1 nm a 5 nm, más en particular en el intervalo de 3 nm a 4 nm. Esta notación d_{50} representa un tamaño de partícula tal que el 50 % de las partículas presentan un tamaño que es menor o igual al tamaño en dicho intervalo.
- [0110]** La granulometría se determina por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de manera convencional usando una muestra que se ha secado sobre una membrana de carbono soportada sobre una rejilla de cobre.
- [0111]** Se prefiere esta técnica para la preparación de la muestra, ya que permite una mejor precisión en la medición del tamaño de partícula. Las zonas seleccionadas para las mediciones son las que tienen un grado de dispersión similar a la observada en la crio-TEM.
- [0112]** Las partículas de la dispersión de la invención pueden tener una morfología isotrópica, en particular, con una relación L (dimensión más grande)/ l (dimensión más pequeña) como máximo de 2.
- [0113]** La dispersión coloidal orgánica de la invención comprende al menos un agente anfílico con la fase orgánica.
- [0114]** Este agente anfílico puede ser un ácido carboxílico que contiene generalmente de 10 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 15 a 25 átomos de carbono.
- [0115]** Dicho ácido puede ser lineal o ramificado. Se puede seleccionar entre arilo, ácidos alifáticos o arilalifáticos, que llevan opcionalmente otras funciones a condición de que estas funciones sean estables en los medios en los que se van a utilizar las dispersiones de la invención. Así, por ejemplo, es posible utilizar ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos sulfónicos alifáticos, ácidos fosfónicos alifáticos, ácidos alquilarilsulfónicos y ácidos alquilarilfosfónicos, ya sean naturales o sintéticos. Claramente, es posible utilizar una mezcla de ácidos.
- [0116]** Ejemplos que pueden citarse incluyen ácidos grasos de aceite de resina, aceite de soja, sebo, aceite de linaza, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico y sus isómeros, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nafténico, ácido hexoico, ácido toluenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido laurilsulfónico, ácido laurilfosfónico, ácido palmitilsulfónico y ácido palmitilfosfónico.
- [0117]** En el contexto de la presente invención, el agente anfílico también se puede seleccionar entre fosfatos de éter de alquilo polioxi etilenados. Esto significa fosfatos de fórmula:



o fosfatos de dialquilo polioxietilenados con la fórmula:



5

fórmulas en las que: R¹, R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado, en particular, que contiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical fenilo; un radical alquilarilo, más en particular un radical alquilfenilo, especialmente con una cadena de alquilo que contiene de 8 a 12 átomos de carbono; o un radical arilalquilo, más en particular un radical fenilarilo; n representa el número de unidades de óxido de etileno, que puede ser de 0 a 12, por ejemplo; M representa un átomo de hidrógeno, sodio o potasio.

[0118] En particular, R¹ puede ser un radical hexilo, octilo, decilo, dodecilo, oleilo o nonilfenilo.

15 **[0119]** Ejemplos de estos tipos de compuestos anfífilos incluyen los que se venden bajo las marcas comerciales LUBROPHOS® y RHODAFAC® por Rhodia y, en particular, los siguientes productos: alquil-éter fosfatos de polioxietileno (C8-C10) RHODAFAC® RA; trideciléter fosfato de polioxietileno RHODAFAC® RS710 o RS 410; oleodecil éter fosfato de polioxietileno RHODAFAC® PA 35; nonilfenil éter fosfato de polioxietileno RHODAFAC® PA17; nonil (ramificado) éter fosfato de polioxietileno RHODAFAC® RE610.

20

[0120] Por último, el agente anfílico puede ser un carboxilato de alquil éter polioxietilenado con la fórmula: R⁴-(OC₂H₄)_n-OR⁵, en la que R⁴ es un radical alquilo lineal o ramificado que puede contener, en particular de 4 a 20 átomos de carbono, n es un número entero que, por ejemplo, puede ser de hasta 12 y R⁵ es un resto de ácido carboxílico, tal como -CH₂COOH. Ejemplos de este tipo de compuesto anfílico incluyen los comercializados por Kao

25

[0121] Las dispersiones de la invención tienen una concentración de compuesto de hierro que puede ser de al menos el 8 %, más en particular de al menos el 15 % y aún más especialmente de al menos el 30 %, esta concentración que se expresa como el peso equivalente de óxido de hierro III con respecto al peso total de la

30

[0122] A continuación se describirá el proceso para la preparación de las dispersiones de la invención.

[0123] El primer paso del proceso consiste en hacer reaccionar una sal de hierro en presencia de un agente

35

[0124] Los ejemplos particulares de la base pueden ser los productos de tipo hidróxido. Se pueden citar hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos y amoníaco. También es posible utilizar aminas secundarias, terciarias o cuaternarias. Sin embargo, las aminas y el amoníaco se pueden preferir a condición de que reduzcan el riesgo de

40

[0125] Como sal de hierro se puede utilizar cualquier sal soluble en agua. Más en particular, se puede mencionar nitrato férrico.

45 **[0126]** De acuerdo con una característica específica del proceso de la invención, la sal de hierro se hace

reaccionar con la base en presencia de un agente complejante de hierro.

[0127] Los agentes complejantes de hierro se seleccionan en ácidos carboxílicos hidrosolubles con una constante de complejación K tal que el pK es de al menos 3.

5

[0128] Para la reacción: $Fe^{3+} + xL \cdot FeL_x^{3-x}$ en la que L designa el agente complejante, y la constante K se define como sigue: $K = FeL_x^{3-x} / [Fe^{3+}][L]^x$ y $pK = \log(1/K)$.

[0129] Ácidos que tienen las características anteriores incluyen ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido fórmico o ácido acético. También son adecuados alcoholes ácidos o alcoholes poliácidos. Ejemplos de alcoholes ácidos que pueden citarse son el ácido glicólico y ácido láctico. Alcoholes poliácidos que se pueden mencionar son el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido cítrico.

[0130] Otros ácidos adecuados incluyen aminoácidos tales como lisina, alanina, serina, glicina, ácido aspártico o arginina. También es posible mencionar el ácido etilendiamintetraacético o ácido nitriltriácético o ácido N,N-diacético glutámico de fórmula $(HCOO)CH_2CH_2-CH(COOH)N(CH_2COO-H)_2$ o su sal de sodio $(NaCOO)CH_2CH_2-CH(COONa)N(CH_2COO-Na)_2$.

[0131] Otros agentes complejantes adecuados que se pueden utilizar son los ácidos poliacrílicos y sus sales, tales como poliacrilato de sodio, y más en particular los que tienen una masa molecular promedio en peso que está en el intervalo de 2000 a 5000.

[0132] Por último, hay que señalar que se pueden utilizar conjuntamente una pluralidad de agentes complejantes.

25

[0133] Como se ha indicado anteriormente, la reacción con la base también se puede llevar a cabo con un complejo de hierro. En este caso, el complejo de hierro utilizado es un producto resultante de la formación de complejos de hierro con un agente complejante del tipo descrito anteriormente. Este producto se puede obtener por reacción de una sal de hierro con dicho agente complejante.

30

[0134] La cantidad de agente complejante usado, expresada como relación molar de agente complejante/hierro, se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4, más en particular en el intervalo de 0,5 a 1,5 y aún más en particular en el intervalo de 0,8 a 1,2.

[0135] La reacción entre la sal de hierro y la base se lleva a cabo en condiciones tales que el pH de la mezcla de reacción que se forma es como máximo de 8. Más en particular, este pH puede ser como máximo de 7,5 y puede estar en particular en el intervalo de 6,5 a 7,5.

[0136] La mezcla acuosa y el medio básico se ponen en contacto mediante la introducción de una solución de la sal de hierro en una solución que contiene la base. Es posible llevar a cabo el contacto de forma continua, con la condición de pH que se satisface mediante el ajuste de los caudales respectivos de la solución de sal de hierro y de la solución que contiene la base.

[0137] En una implementación preferida de la invención, es posible operar en condiciones tales que durante la reacción entre la sal de hierro y la base, el pH del medio de reacción formado se mantiene constante. Los términos "pH se mantiene constante"; significa una variación del pH de $\pm 0,2$ unidades de pH con respecto al valor fijado. Dichas condiciones se pueden lograr mediante la adición de una cantidad adicional de base a la mezcla de reacción formada durante la reacción entre la sal de hierro y la base, por ejemplo, cuando se introduce la solución de la sal de hierro a la solución de la base.

50

[0138] La reacción normalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente. Esta reacción ventajosamente se puede llevar a cabo en una atmósfera de aire o nitrógeno o en una mezcla de aire y nitrógeno.

[0139] Al final de la reacción, se obtiene un precipitado. Opcionalmente, el precipitado se puede madurar manteniéndolo en el medio de reacción durante un cierto período, por ejemplo, varias horas.

[0140] El precipitado se puede separar del medio de reacción mediante cualquier medio conocido. El precipitado se puede lavar.

- [0141]** Preferentemente, el precipitado no se somete a una etapa de secado o de crio-dsecado o cualquier otra operación de ese tipo.
- [0142]** El precipitado opcionalmente se puede recoger en suspensión acuosa.
- 5 **[0143]** Sin embargo, se debe tener en cuenta que es completamente posible no separar el precipitado del medio de reacción en el que se ha producido.
- [0144]** Para obtener una dispersión coloidal en una fase orgánica, el precipitado separado o la suspensión acuosa obtenida anteriormente después de separar el precipitado del medio de reacción, o el precipitado en suspensión en su medio de reacción se pone en contacto con la fase orgánica en la que se va a producir la dispersión coloidal. Esta fase orgánica es del tipo descrito anteriormente.
- 10 **[0145]** Este contacto se produce en presencia de dicho agente anfífilico. La cantidad de este agente anfífilico a incorporar puede estar definida por la relación molar r , en la que r es el número de moles del agente anfífilico/número de moles del hierro elemental.
- 15 **[0146]** Esta relación molar puede estar en el intervalo de 0,2 a 1, preferentemente en el intervalo de 0,4 a 0,8.
- 20 **[0147]** La cantidad de fase orgánica a incorporar se ajusta para obtener una concentración de óxido como se ha mencionado anteriormente.
- [0148]** En esta etapa, puede ser ventajoso añadir un agente promotor a la fase orgánica cuya función es acelerar la transferencia de las partículas de compuesto de hierro desde la fase acuosa a la fase orgánica, si se parte de una suspensión del precipitado, y mejorar la estabilidad de las dispersiones coloidales orgánicas obtenidas.
- 25 **[0149]** El agente promotor puede ser un compuesto con una función alcohol, más en particular alcoholes lineales o alifáticos que contienen de 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos que se pueden mencionar son 2-etilhexanol, decanol, dodecanol y sus mezclas.
- 30 **[0150]** La proporción de dicho agente no es crítica y puede variar ampliamente. Sin embargo, generalmente es adecuada una proporción en el intervalo del 2 % al 15 % en peso con respecto al conjunto de la dispersión.
- [0151]** El orden en que se introducen los diferentes elementos de la dispersión no es importante. La suspensión acuosa, el agente anfífilico, la fase orgánica y el agente promotor opcional se pueden mezclar simultáneamente. También es posible mezclar previamente el agente anfífilico, la fase orgánica y el agente promotor opcional.
- 35 **[0152]** El contacto entre la suspensión acuosa o el precipitado y la fase orgánica se puede realizar en un reactor que está en una atmósfera de aire, nitrógeno o una mezcla de aire-nitrógeno.
- 40 **[0153]** Aunque el contacto entre la suspensión acuosa y la fase orgánica puede hacerse a temperatura ambiente, aproximadamente 20 °C, es preferible operar a una temperatura que esté en el intervalo de 60 °C a 150 °C, ventajosamente entre 80 °C y 140 °C.
- 45 **[0154]** En ciertos casos, debido a la volatilidad de la fase orgánica, sus vapores se pueden condensar por enfriamiento a una temperatura inferior a su punto de ebullición.
- [0155]** La mezcla de reacción resultante (mezcla de suspensión acuosa, agente anfífilico, fase orgánica y agente promotor opcional) se agita durante todo el período de calentamiento, que puede variar.
- 50 **[0156]** Cuando se detiene el calentamiento, se observan dos fases: una fase orgánica que contiene la dispersión coloidal y una fase acuosa residual.
- 55 **[0157]** La fase orgánica y la fase acuosa a continuación se separan usando técnicas de separación convencionales, tales como decantación y/o centrifugación que resulta en una dispersión coloidal que tiene las características mencionadas anteriormente.
- [0158]** La composición de la invención, que es la composición que comprende (a) la composición detergente

y (b) el compuesto que contiene metal activo en forma de una dispersión coloidal, se obtiene mediante la mezcla de la composición detergente y la dispersión coloidal usando cualquier técnica convencional, dicha mezcla que en general se lleva a cabo con agitación y a temperatura ambiente (20-30 °C).

5 **[0159]** La relación ponderal de la composición de dispersión coloidal/detergente puede variar ampliamente. Más en particular se encuentra entre 10/90 y 90/10, en algunas formas de realización entre 20/80 y 80/20 y en aún otras formas de realización entre 40/60 y 60/40.

10 **[0160]** En la composición de la invención, que es la composición que comprende (a) la composición detergente y (b) la dispersión coloidal de hierro, la concentración de hierro puede estar comprendida entre el 0,05 % y el 40 %, más en particular entre el 1 % y el 20 %, esta concentración que se expresa como peso equivalente de óxido de hierro III con respecto al peso total de la composición.

Combustible

15

[0161] Las composiciones de combustible de la presente invención comprenden los aditivos de combustible descritos anteriormente y un combustible líquido, y es útil como combustible de un motor de combustión interna. Un combustible también puede ser un componente de composiciones de aditivos que comprenden los aditivos de combustible descritos anteriormente.

20

[0162] En algunas formas de realización, los combustibles adecuados para su uso en la presente invención incluyen cualquier combustible disponible en el mercado, y en algunas formas de realización los combustibles y/o biocombustibles diésel disponibles en el mercado.

25 **[0163]**

La presente invención incluye composiciones de combustible y composiciones de concentrado de aditivos de combustible, que pueden contener combustible. La descripción que sigue de los tipos de combustibles adecuados para su uso en la presente invención se refiere al combustible que puede estar presente en las composiciones que contienen aditivo de la presente invención así como las composiciones de combustible y/o aditivo de combustible a las que se puede añadir las composiciones que contienen aditivo.

30

[0164] Los combustibles adecuados para su uso en la presente invención no están excesivamente limitados. En general, los combustibles adecuados normalmente son líquidos en condiciones ambientales, por ejemplo, a temperatura ambiente (20-30 °C). El combustible líquido puede ser un combustible hidrocarbonado, un combustible no hidrocarbonado, o una mezcla de los mismos.

35

[0165] El combustible hidrocarbonado puede ser un destilado de petróleo, incluyendo una gasolina tal como se define por la especificación de la norma ASTM D4814, o un combustible diésel, como se define por la especificación de la norma ASTM D975 o la especificación europea EN590. En una forma de realización, el combustible líquido es una gasolina, y en otra forma de realización, el combustible líquido es una gasolina sin plomo.

40

En otra forma de realización, el combustible líquido es un combustible diésel. El combustible hidrocarbonado puede ser un hidrocarburo preparado por un proceso de gas a líquido para que incluya, por ejemplo, hidrocarburos preparados por un proceso tal como el proceso de Fischer-Tropsch. En algunas formas de realización, el combustible utilizado en la presente invención es un combustible diésel, un combustible biodiésel, o combinaciones de los mismos.

45

[0166] El combustible no hidrocarbonado puede ser una composición que contiene oxígeno, a menudo referida como oxigenado, que incluye un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un nitroalcano, o una mezcla de los mismos. El combustible no hidrocarbonado puede incluir, por ejemplo metanol, etanol, metil t-butil éter, metil etil cetona, aceites y/o grasas transesterificados de plantas y animales tales como éster metílico de colza y éster metílico de soja, y nitrometano.

50

[0167] Las mezclas de combustibles hidrocarbonados y no hidrocarbonados pueden incluir, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol, combustible diésel y etanol, y combustible diésel y un aceite vegetal transesterificado tal como éster metílico de colza y otros combustibles bio-derivado. En una forma de realización, el combustible líquido es una emulsión de agua en un combustible hidrocarbonado, un combustible no hidrocarbonado, o una mezcla de los mismos. En varias formas de realización de esta invención, el combustible líquido puede tener un contenido de azufre en base al peso que es de 5000 ppm o menos, de 1000 ppm o menos, de 300 ppm o menos, de 200 ppm o menos, de 30 ppm o menos, o de 10 ppm o menos.

55

[0168] El combustible líquido de la invención está presente en una composición de combustible en una cantidad principal que generalmente es mayor que el 95 % en peso, y en otras formas de realización está presente en una cantidad mayor que el 97 % en peso, mayor que el 99,5 % en peso, o mayor que el 99,9 % en peso.

5 Miscelánea

[0169] Las composiciones de la presente invención comprenden opcionalmente uno o más aditivos, disolventes o diluyentes de rendimiento adicionales.

10 **[0170]** Los aditivos de rendimiento adicionales pueden incluir: un antioxidante tal como un fenol impedido o un derivado del mismo y/o una diarilamina o un derivado de la misma; un inhibidor de la corrosión; y/o un aditivo detergente/dispersante, distinto del aditivo de combustible de la presente invención, tal como una polieteramina o detergente que contiene nitrógeno, incluyendo pero no limitado a los detergentes/dispersantes de amina de PIB y detergentes/dispersantes de succinimida.

15

[0171] Los aditivos de rendimiento adicionales también pueden incluir: un mejorador del flujo en frío tal como un copolímero esterificado de anhídrido maleico y estireno y/o un copolímero de etileno y acetato de vinilo; un inhibidor de espuma y/o un agente antiespumante tal como un fluido de silicona; un desemulsionante tal como un alcohol polialcoxilado; un agente de lubricidad tal como un ácido carboxílico graso; un desactivador metálico, tal como un triazol aromático o un derivado del mismo, incluyendo, pero no limitado a benzotriazol; y/o un aditivo de recesión del asiento de válvula tal como una sal de sulfosuccinato de un metal alcalino.

20

[0172] La cantidad total combinada de los compuestos aditivos de rendimiento adicionales presente en base libre de disolvente/aceite puede variar del 0 o el 0,01 % en peso al 65, 50, o incluso al 25 % en peso o del 0,01 % en peso al 20 % en peso de la composición. Aunque pueden estar presentes uno o más de los otros aditivos de rendimiento, es habitual que otros aditivos de rendimiento estén presentes en diferentes cantidades relativas entre sí.

25

Aplicación industrial

30

[0173] En una forma de realización, la composición de la invención que comprende (a) la composición detergente y (b) el compuesto metálico activo se combina con el combustible por adición directa y el combustible se utiliza para hacer funcionar un motor equipado con una trampa de partículas de un sistema de escape. El combustible que contiene la composición de la invención puede estar contenido en un depósito de combustible, se transmite al motor donde se quema, y el compuesto metálico reduce la temperatura de ignición de las partículas recogidas en el FPD. En otra forma de realización, se utiliza el procedimiento operativo anterior, con la excepción de que la composición de la invención se mantiene a bordo del aparato impulsado por el motor (por ejemplo, automóvil, autobús, camión, etc.) en un dispensador de composición separado aparte del combustible. En dichas formas de realización, la composición se combina o se mezcla con el combustible durante el funcionamiento del motor. Otras técnicas comprenden añadir la composición de la invención al combustible y/o al depósito de combustible en los depósitos de combustible antes de llenar el depósito del vehículo motorizado.

35

40

[0174] La composición de la invención se puede añadir al combustible en una cantidad tal que la cantidad de hierro esté comprendido entre 1 ppm y 50 ppm, más en particular entre 2 ppm y 20 ppm, esta cantidad que se expresa en peso de hierro elemental con respecto al peso del combustible.

45

[0175] Cuando la invención se utiliza como composición de combustible líquido para un motor de combustión interna, los motores de combustión interna adecuados incluyen motores de encendido por chispa y motores de encendido por compresión; de ciclos de 2 tiempos o de 4 tiempos; combustible líquido suministrado por inyección directa, inyección indirecta, inyección de puerto y carburador; sistemas de *common rail* y de inyectores unitarios; motores ligeros (por ejemplo, automóviles) y pesados (por ejemplo, camiones comerciales); y motores alimentados con combustibles hidrocarbonados y no hidrocarbonados y mezclas de los mismos. Los motores pueden ser parte de los dispositivos de emisiones integrados que incorporan elementos tales como; sistemas EGR; de tratamiento posterior incluyendo catalizador de tres vías, catalizador de oxidación, absorbedores y catalizadores de NO_x, trampas de partículas catalizadas y no catalizadas; válvulas de sincronización variable; y sincronización de la inyección y modificación de la velocidad.

50

55

[0176] Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los añadidos inicialmente. Los

productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una descripción sencilla. Sin embargo, todas las modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada por mezcla de los componentes descritos anteriormente.

5

EJEMPLOS

[0177] La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que establecen formas de realización particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no se pretende que limiten la misma.

10

Ejemplo 1. Dispersión coloidal de Fe

[0178] La dispersión se preparó como sigue: En primer lugar, se preparó una solución de acetato de hierro. 15 412,2 g del 98 % de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se introdujo en un vaso de precipitados y se añadió agua desmineralizada hasta un volumen de 2 litros. La solución era 0,5 M en Fe. Se añadieron 650 ml de amoníaco al 10 % gota a gota, con agitación y a temperatura ambiente para producir un pH de 7. Se centrifuga durante 10 min a 4500 rpm. El licor madre fue eliminado. Se recogió en suspensión en agua hasta un volumen total de 2650 cm^3 . Se agitó durante 10 min. Se centrifuga durante 10 min a 4500 rpm, y a continuación, se toma en suspensión en agua desmineralizada a 20 2650 cm^3 . Se agitó durante 30 minutos. A continuación se añadieron 206 ml de ácido acético concentrado. Se dejó durante la noche con agitación. La solución estaba clara. A continuación se precipitó un sólido en un aparato continuo que comprende: un reactor de un litro provisto de un agitador de paletas y una disolución madre inicial constituida por 500 cm^3 de agua desmineralizada. Este volumen de reacción se mantiene constante por desbordamiento; dos matraces de suministro que contienen la solución de acetato de hierro que se ha descrito 25 anteriormente y una solución de amonio 10 M. Se añadió la solución de acetato de hierro y la solución de amonio 10 M. Los caudales de las dos soluciones se fijaron de forma que el pH se mantuvo constante a 8. El precipitado obtenido se separó de las aguas madres por centrifugación a 4500 rpm durante 10 min. Se volvió a dispersar 95,5 g del hidrato recuperado, 21,5 % de extracto seco (es decir 20,0 g equivalente de Fe_2O_3 o 0,25 mol de Fe) en una solución que contiene 31,5 g de ácido isoesteárico y 85,8 g de ISOPAR I. La suspensión se introdujo en un reactor 30 con camisa provisto de un baño termostatizado y un agitador. El conjunto de reacción se calienta a 90 °C durante 5h 30. Después de enfriar, se transfirió a un tubo de ensayo. Se observó desmezcla y se recuperaron una fase acuosa y una fase orgánica.

[0179] El contenido de hierro de la fase orgánica, medido por análisis de fluorescencia de rayos X, del es 35 10 % de peso de metal. Se observó partículas completamente discretas de aproximadamente 3 a 5 nm de diámetro por crio-microscopía TEM. El análisis de rayos X de la dispersión mostraba que las partículas eran amorfas. La dispersión coloidal de este ejemplo se denomina, a continuación en el presente documento, **aditivo A**.

Ejemplo 2. Composición detergente

40

Ejemplo 2A.

[0180] Se prepara una composición detergente, que consiste en una sal de amonio cuaternario de succinimida derivada de dimetilaminopropilamina succinimida, alcohol de 2-etilhexilo y ácido acético, y se cuaterniza 45 por óxido de propileno y se prepara por un procedimiento esencialmente similar al descrito en el Ejemplo Q-1 anteriormente.

Ejemplo 2B.

[0181] Se prepara una composición detergente mezclando 50 partes en peso de la sal de amonio cuaternario de succinimida del Ejemplo 2A con 18 partes en peso de un detergente que contiene oxígeno, en donde todos los valores son en partes en peso en base libre de disolvente. La mezcla de los componentes se lleva a cabo en condiciones ambientales. El detergente que contiene oxígeno es un anhídrido succínico de poliisobutileno derivado de poliisobutileno de alto contenido de vinilideno de peso molecular promedio en número de 1000 y anhídrido 55 maleico y se prepara por un procedimiento esencialmente similar al descrito en el Ejemplo O-1.

Ejemplo 2C.

[0182] Se prepara una composición detergente según los procedimientos del Ejemplo 2B, excepto por 35

partes en peso de la sal de amonio cuaternario de succinimida con 9 partes en peso del detergente que contiene oxígeno, en donde todos los valores son en partes en peso en base libre de disolvente.

Ejemplo 2D.

5

[0183] Se prepara una composición detergente según los procedimientos del Ejemplo 2B, excepto que el detergente que contiene oxígeno se hidroliza por reacción del mismo con agua, formando un ácido succínico de poliisobutileno preparado por un procedimiento esencialmente similar al descrito en el Ejemplo O-2.

10 Ejemplo 2E

[0184] Se prepara una composición detergente según los procedimientos del Ejemplo 2A, excepto que la sal de amonio cuaternario de succinimida procede de dimetilaminopropilamina succinimida y sulfato de dimetilo y se prepara por un procedimiento esencialmente similar al descrito en el Ejemplo Q-2, excepto que está presente más disolvente que resulta en una mezcla que tiene un nivel de activos del 65 % en peso en un disolvente de nafta de petróleo.

Ejemplo 2F

20 [0185] Se prepara una composición detergente según los procedimientos del Ejemplo 2C, excepto que el detergente que contiene oxígeno se hidroliza por reacción del mismo con agua, formando un ácido succínico de poliisobutileno preparado por un procedimiento esencialmente similar al descrito en el Ejemplo O-2.

Ejemplo 3. Síntesis de aditivos que contienen CPC de Fe y detergente

25

[0186] Dos aditivos que constan de una mezcla de la dispersión coloidal A y los detergentes de los Ejemplos 2A y 2F se preparan mezclando a temperatura ambiente cada líquido en proporciones controladas.

30 [0187] Por lo tanto, se añaden 24,68 gramos de la composición detergente del Ejemplo 2A con 30,96 gramos de la dispersión coloidal de **aditivo A** del Ejemplo 1 y se mantienen con agitación a 120 rpm. La agitación de los 2 componentes se mantiene durante 30 minutos y la calidad de la mezcla se controla midiendo el contenido de hierro en la parte superior y en la parte inferior del líquido obtenido. Al final de los 30 minutos de agitación, el contenido de hierro en la parte superior y en la parte inferior del líquido es idéntico. **Este aditivo, denominado B** a partir de entonces, contiene el 5,56 % en peso de hierro metálico procedente de la dispersión **A** y contiene sal de amonio cuaternario de succinimida del Ejemplo 2A.

40 [0188] El otro aditivo se prepara de la misma manera mediante la mezcla de 30.96 gramos de dispersión coloidal **A** con 41.04 gramos de un componente detergente que contiene 22.12 gramos de la composición detergente puro del Ejemplo 2F y 18,92 gramos de disolvente, el disolvente es una mezcla de ISOPAR y 2 dijo - etilhexanol. **Este aditivo, llamado C** a partir de entonces, contiene 4,3 % en peso de hierro de metal procedente de la dispersión **a** y contiene la composición detergente del ejemplo 2F, que comprende una mezcla de sal de amonio cuaternario de succinimida y un detergente que contiene oxígeno.

Ejemplo 4. Estabilidad de Fe en combustibles diésel con o sin biocombustibles

45

[0189] Descripción de los combustibles utilizados: Para esta prueba se utilizan tres combustibles:

- un combustible diésel comercializado por la empresa British Petroleum (BP) con el nombre comercial de BP Ultimate;
- 50 - un tipo de combustible diésel de ensayo B5 que contiene aproximadamente el 6 % en volumen de biocombustible;
- y
- un tipo de combustible diésel de ensayo B10 que contiene aproximadamente el 11 % de biocombustible.

55 [0190] La Tabla 1 proporciona las características principales de los combustibles B5 y B10.

Tabla 1

COMBUSTIBLE		B5	B10
COMPOSICIÓN			
Aromáticos totales	% en masa	18	24
Poli-aromáticos	% en masa	4	4
DATOS COMPLEMENTARIOS			
Azufre	g/kg	<10	5
Carbono de Conradson sobre el 10 % de residuo en vol.	% en peso/% en masa	<0,1	<0,2
Índice ácido	mg KOH/g	<0,01	0.05
Contenido de cobre	mg/kg	<0,1	0
Estabilidad a la oxidación (Rancimat)	horas	<20	22
Contenido en cinc	mg/kg	<0,01	0

[0191] La Tabla 2 indica que estos tres combustibles diésel contienen entre el 6,1 y el 10,8 % en volumen de biocombustible en forma de ésteres metílicos de ácidos grasos (medición según la norma EN14078, basado en una medición de espectroscopia de infrarrojos del contenido de ésteres metílicos de ácido graso (EMAG)).

Tabla 2: Contenido de EMAG en los combustibles

(Medición según la norma EN14078)	
Combustible	% en v/v de EMAG
BP Ultimate	7,0
B5	6,1
B10	10,8

[0192] Procedimiento de la prueba de estabilidad de la dispersión coloidal de hierro en los combustibles: Para cada combustible, se añade una cantidad precisa de aditivo **A**, **B** o **C** a 250 ml de combustible.

- * Aditivo **A**: 14,8 mg
- * Aditivo **B**: 26,6 mg
- * Aditivo **C**: 34,4 mg

[0193] Por lo tanto, después de la homogeneización, se obtienen 9 combustibles que se aditivan con la dispersión **A** coloidal de hierro con un valor total de 7 ppm en peso de Fe y, opcionalmente, con un detergente en las relaciones ponderales de los aditivos usados para la aditivos **B** y **C**.

[0194] La prueba consiste en calentar el combustible aditivado a 70 °C durante varios días y el seguimiento de la evolución del contenido de hierro en este combustible en términos del tiempo de calentamiento. Se toma un volumen de 20 ml de combustible en la parte superior del combustible, se filtra en un filtro de 0,2 µm, y a continuación, se mide el contenido de hierro del filtrado por análisis de fluorescencia de rayos X. La dispersión coloidal se considera estable a condición de que el contenido de hierro en el combustible no disminuya en más del 10 %.

Tabla 3: duración de la estabilidad de los aditivos en los combustibles (en días)

	Con aditivo A	Con aditivo B	Con aditivo C
BP Ultimate	18 días	> 50 días (*)	> 50 días (*)
B5	1 día	22 días	44 días
B10	1 día	11 días	29 días

(*) Prueba detenida a los 50 días, lo que significa que la estabilidad es superior a 50 días.

[0195] Cabe señalar que sea cual sea el combustible diésel, la duración de la estabilidad del aditivo **A**, que no contiene detergente, es más corta que la de los otros dos aditivos **B** y **C** que contienen detergente de sal de amonio cuaternario de succinimida. Cuando el detergente que contiene oxígeno está presente en combinación con el detergente de sal de amonio cuaternario de succinimida (aditivo **C**) la estabilidad se incrementa aún más.

Ejemplo 5: Resistencia a la oxidación del combustible en presencia de aditivo

[0196] La resistencia a la oxidación de los tres combustibles diésel del Ejemplo 4 se midió con y sin aditivación de cada uno de los 3 aditivos **A**, **B** y **C**.

[0197] La prueba consiste en formar una burbuja de oxígeno en el combustible, que se mantiene a una temperatura constante y, a continuación, la medición de su degradación debido a la oxidación del combustible, que se cuantifica por la evolución de su acidez.

5

[0198] El envejecimiento se lleva a cabo de acuerdo con la norma EN ISO 12205 (Productos del petróleo - Determinación de la estabilidad a la oxidación de los destilados promedio del petróleo (1996)). En pocas palabras, este procedimiento consiste en formar burbujas de aire a $115\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ durante 16 horas con un caudal de 6 l/h en 350 ml de combustible, con o sin aditivo, filtrado de antemano en un filtro de fibra de vidrio de una porosidad de 0,7 μm (Millipore, Whatman). El combustible se introduce en una célula de oxidación, con las otras condiciones de la prueba de envejecimiento que son las mismas que las descritas en la norma EN ISO 12205.

10

[0199] Después del envejecimiento y del enfriamiento a temperatura ambiente, el combustible, con o sin aditivo, se filtra a través de dos filtros de fibra de vidrio sucesivos de una porosidad de 0,7 μm . A continuación se mide inmediatamente la acidez del combustible envejecido por valoración potenciométrica de acuerdo con la norma ISO 6619 (Productos del petróleo y lubricantes - Índice de neutralización - Procedimiento de valoración potenciométrica (1988)) y se compara con la del combustible no envejecido: la acidez se expresa en mg de KOH/g de combustible y la evolución de la acidez se expresa de acuerdo con la diferencia de acidez o ΔTAN entre el combustible envejecido y el combustible no envejecido.

15

[0200] La ΔTAN se calcula según la siguiente fórmula: $\Delta\text{TAN} = \text{ANa} - \text{ANb}$, en la que ANa es la acidez del combustible filtrado envejecido y ANb es la acidez del combustible filtrado antes de la oxidación.

20

[0201] La Tabla 4 muestra que la degradación del combustible, medida por el aumento de su acidez, como se muestra por los valores ΔTAN reportados, se reduce cuando se utilizan los aditivos B y C, que contienen el detergente de sal de amonio cuaternario de succinimida y el detergente opcional que contiene oxígeno. La presencia conjunta de un detergente de sal de amonio cuaternario de succinimida y el detergente que contiene oxígeno (aditivo C) hace que sea posible reducir aún más la degradación del combustible por oxidación, en particular para el combustible más rico en biocombustibles (B10).

25

Tabla 4 ΔTAN de los diferentes combustibles con o sin aditivo

	Combustible sin aditivo	Combustible + aditivo A	Combustible + aditivo B	Combustible + aditivo C
BP Ultimate	0,01	0,06	0,02	0,01
B5	0,02	0,60	-	0,17
B10	0,27	1,10	0,77	0,49

Ejemplo 6. Ensayo del motor para la resistencia al ensuciamiento del inyector.

[0202] Se han preparado y probado varias muestras en un ensayo de motores DW10 de 16 horas con el fin de evaluar la capacidad de las muestras para reducir el ensuciamiento del inyector. Este ensayo del motor DW10 es un ensayo de selección usando el protocolo de pruebas del Consejo Europeo de Coordinación (CEC) F-98-08 DW10, que utiliza un motor DW-10 de Peugeot. Se trata de un ensayo de un motor *common rail* de inyección directa de poca potencia que mide la pérdida de potencia del motor, que está relacionada con la eficiencia del aditivo detergente de combustible, en el que los valores de menor pérdida de potencia indican un mejor rendimiento del detergente. El motor de prueba es representativo de nuevos motores que salen al mercado y el procedimiento de ensayo es conocido en el campo.

35

[0203] El ensayo presenta un valor de potencia delta que indica la pérdida de potencia en comparación con el comienzo del ensayo. Este cambio en la potencia es indicativo del ensuciamiento del inyector, ya que los inyectores sucios dan lugar a la pérdida de potencia en un motor. Las muestras analizadas y los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla. Las proporciones de tratamiento de los detergentes en la Tabla 5 están en base libre de disolvente.

40

50

Tabla 5 - Resultados del ensayo DW10

ID de la muestra	Combustible base	Fe del Catalizador de combustible ¹	Detergente de sal cuat. ^{2,3}	Detergente de oxígeno ⁴	Potencia delta DW10
A	Combustible diésel CCA DF-79-07 con un 10 % en peso de EMS ⁵ añadido	nada	nada	nada	-1,77 %
B ²		nada	50 ppm	18 ppm	-0,52 %
C ⁴		nada	nada	68 ppm	-1,67 %
D	Combustible diésel comercial ⁶	nada	nada	nada	0,00 %
E		7 ppm	nada	nada	-6,34 %
F	Biocombustible B5 comercial ⁷	nada	nada	nada	+ 1,10 %
G ²		7 ppm	50 ppm	nada	-1,40 %
H ²		7 ppm	35 ppm	9 ppm	+ 0,37 %
I ³		7 ppm	51 ppm	nada	-1,94 %
J	Combustible diésel CEC RF-93-T-95 con 1 mg/kg de Zn ⁸ añadido	nada	nada	nada	-4,2 %
K		4 ppm	nada	nada	-9,5 %
L ²		4 ppm	22 ppm	7 ppm	-4,1 %

1 - El hierro es suministrado al combustible a través de un catalizador de combustible que es una dispersión estabilizada de hierro como se describe en el Ejemplo 1 anterior.
2 - El detergente de sal cuaternaria utilizado en las muestras B, G, H, y L es la composición detergente del Ejemplo 2A anterior.
3 - El detergente de sal de amonio cuaternario utilizado en la muestra I es la composición detergente del Ejemplo 2E anterior.
4 - El detergente que contiene oxígeno utilizado en esta prueba es el detergente que contiene oxígeno que se describe en el Ejemplo 2F anterior.
5 - EMS es éster metílico de soja. El combustible CCA DF-79-04 fue tratado en la parte superior con EMS a un nivel del 10 % en peso.
6 - El combustible diésel comercial utilizado es un combustible ULSD que cumple con las especificaciones EN 590.
7 - El biocombustible B5 comercial procede de la misma fuente, pero de un lote diferente, que el combustible B5 que se describe en detalle en la Tabla 1 anterior y tiene propiedades esencialmente similares.
8 - El combustible CCA RF-93-T-95 se trató en la parte superior con cinc a un nivel de 1 mg de Zn por kg de combustible.

[0204] Los resultados muestran que la presente invención proporciona una reducción del ensuciamiento del inyector. Teniendo en cuenta las muestras A, B y C, los resultados muestran que, separado del catalizador de combustible, el detergente que contiene oxígeno por sí mismo (muestra C) no reduce significativamente el ensuciamiento del inyector mientras que la combinación del detergente de sal cuaternaria y un detergente que contiene oxígeno (muestra B) sí lo hace. Las muestras D y E demuestran que el catalizador de combustible por sí mismo causa una pérdida de potencia significativa. Las muestras F, G, H e I muestran que la combinación de detergente de sal cuaternaria, el detergente que contiene oxígeno y el catalizador de combustible proporcionan un control significativamente mejor del ensuciamiento del inyector. Además, los resultados de las muestras A a I son todos más o menos comparables, a pesar de las diferencias relativamente pequeñas en los combustibles utilizados. Los pobres resultados para las Muestras E y K se espera que se repitan fácilmente para todos los combustibles analizados de manera que una comparación de las muestras E a G, H e I indiquen que la combinación de detergente de sal cuaternaria y catalizador de combustible (Muestras G y I) ofrezca una reducción significativa del ensuciamiento del inyector comparado con el combustible que contiene el catalizador de combustible solo (Muestra E) y una combinación del detergente de sal cuaternaria, el detergente que contiene oxígeno y el catalizador de combustible (Muestra H) ofrece un beneficio aún mayor. Las muestras J, K y L muestran, además, que el combustible que contiene el catalizador de combustible solo (Muestra K) proporciona un resultado pobre mientras que la combinación de detergente de sal cuaternaria, detergente que contiene oxígeno y catalizador de combustible

(Muestra L) ofrece un comportamiento de ensuciamiento del inyector en línea con el combustible de referencia. Esta mejora del rendimiento obtenida por la combinación del catalizador de combustible, la sal de amonio cuaternario, y el detergente de oxígeno opcional es un resultado sorprendente.

5 Ejemplo 7. Ensayo de motores de regeneración del filtro

[0205] Se evaluó el rendimiento de los aditivos A y C, tal como se define en el Ejemplo 3 anterior, con respecto a la regeneración de un filtro de partículas en un banco de conducción usando un motor DW12TED14 comercializado por la compañía PCM (4 cilindros, turbo con refrigeración por aire, 2,2 litros, 97,5 kW de potencia). La línea de escape utilizado es una línea comercial equipada con un catalizador de oxidación que contiene Pt seguido de un filtro de partículas de carburo de silicio (4,1 l, 5,66 x 10 pulgadas). El combustible utilizado para estas pruebas es un combustible comercial que cumple la norma EN590, que contiene 3 ppm de azufre y un 5 % de biocombustible.

[0206] Para estas pruebas, el combustible se aditiva con aditivo A (suspensión coloidal que contiene hierro solo) o con el aditivo C (la suspensión coloidal que contiene hierro y los dos detergentes: detergente de sal de amonio y un detergente que contiene oxígeno). En ambos casos, el contenido de aditivo se ajusta de modo que el contenido de hierro en el combustible asciende a 7 ppm en peso de hierro.

[0207] La prueba consiste en cargar el filtro de partículas en condiciones idénticas para cada combustible de ensayo, aditivado y no aditivado. La carga se consigue haciendo funcionar el motor a una velocidad de 3000 rpm y un par de 30 Nm durante 10 horas. La temperatura aguas arriba del filtro durante esta fase es de aproximadamente 200 °C. Las emisiones de partículas de este motor en estas condiciones son de 2,0 g/h (medida después del catalizador de oxidación con un combustible no aditivado).

[0208] Una vez cargado, el filtro se retira y se pesa con el fin de controlar la masa de partículas acumuladas durante la fase de carga. El filtro se reinstala entonces en el banco de conducción y se calienta mientras se mantiene 30 minutos en las condiciones del punto de carga del motor (3000 rpm y 30 Nm).

[0209] Las condiciones del motor entonces se modifican (par 30 Nm y 1650 rpm) y se ordena una post-inyección de combustible con la unidad de control electrónico del motor (ECU) con el fin de aumentar la temperatura aguas arriba del filtro de partículas hasta 450 °C e iniciar la regeneración del filtro. Estas condiciones se mantienen durante 45 minutos.

[0210] La eficiencia de la regeneración del filtro se mide por dos criterios: la evolución de la caída de presión en el filtro de partículas y la evolución de la masa del filtro durante la regeneración. Para la comparación, también se llevó a cabo una prueba usando el combustible sin aditivo A o C.

[0211] Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 6: Ensayo de regeneración del filtro

Aditivo en el combustible de prueba	Ninguno	A	A	C	C
Contenido de hierro en el combustible (peso en ppm)	0	5	7	5	7
Cantidad de partículas en el filtro después de la carga (g)	27,1	24,3	25,1	28,6	29,0
Cantidad de Fe ₂ O ₃ resultante del aditivo en el filtro (g) (*)	0	0,20	0,28	0,20	0,28
Partículas quemadas durante la regeneración (g)	3,2	21,5	23,1	25,6	25,9
Partículas quemadas durante la regeneración (%)	12	88	92	90	89
Caída de presión del filtro antes de la carga (x 100 Pa)	21	25	25	21	23
Caída de presión del filtro después de la carga (x 100 Pa)	74	70	73	76	77
Caída de presión del filtro después de 5 minutos de regeneración (x 100 Pa)	72	30	25	26	25
Caída de presión del filtro después de 45 minutos de regeneración (x 100 Pa)	59	21	20	21	21

(*) calculado considerando una carga del filtro durante 10h con una consumición de combustible de 4 kg/h

[0212] Sin ningún aditivo catalítico, la regeneración del filtro a 450 °C es muy limitada: el 12 % de las partículas se queman en 45 minutos, lo que se confirma por la caída de presión del filtro, que no vuelve al nivel antes de la carga (5900 Pa contra 2100). Además, la regeneración es muy lenta ya que la caída de presión se reduce en solamente 200 Pa después de 5 minutos a 450 °C.

[0213] Por otra parte, cuando el aditivo A o C está presente en el combustible, las partículas se queman en una cantidad de aproximadamente el 90 % después de 45 minutos a 450 °C. La caída de presión también vuelve al valor inicial antes de la carga una vez que se ha completado la regeneración. Además, la reducción de la caída de presión después de 5 minutos es un resultado importante ya que da una indicación de la cinética de regeneración (la tasa de las reacciones de regeneración), siendo preferidas cinéticas más rápidas. En el presente documento los resultados muestran una cantidad significativa de regeneración después de 5 minutos para los combustibles que contienen los aditivos A o C, lo que indica cinéticas favorables rápidas.

[0214] Por otra parte, la cantidad de aditivo presente en el combustible se puede reducir por ejemplo al equivalente de 5 ppm de hierro sin una incidencia significativa en la duración o el grado de regeneración. Por último, el aditivo que contiene hierro también es eficiente con respecto a la combustión de hollín cuando se introduce en presencia del detergente (aditivo C).

[0215] Cada uno de los documentos mencionados anteriormente se incorpora en este documento por referencia. Excepto en los ejemplos, o cuando se indique explícitamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono, y similares, debe entenderse que están modificadas por la palabra "aproximadamente". A menos que se indique lo contrario, todos los valores de porcentaje son porcentajes en peso y todos los valores en ppm están en una base en peso. A menos que se indique lo contrario, cada producto o composición química que se menciona en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros materiales que normalmente se entiende que están presentes en los materiales de calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que pueda estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Ha de entenderse que los límites de cantidades, intervalos y relaciones superiores e inferiores establecidos en este documento se pueden combinar de forma independiente. Del mismo modo, se pueden utilizar los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención junto con intervalos o cantidades de cualquiera de los otros elementos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la composición considerada.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- 5 (A) una composición detergente que comprende (1) un detergente de sal de amonio cuaternario; y
(B) un catalizador de combustible que contiene un metal que se encuentra en forma de dispersión coloidal, que comprende: una fase orgánica; partículas de un compuesto de hierro en su forma amorfa; y al menos un agente anfífilico.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1 en la que (A) la composición detergente comprende además (2) un detergente que contiene oxígeno.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2 en la que el detergente de sal de amonio cuaternario comprende el producto de reacción de:
- 15 (i) al menos un compuesto que comprende:
(a) el producto de condensación de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con el agente acilante en el que el producto de condensación tiene al menos un grupo amino terciario;
- 20 (b) una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; o
(c) un producto de reacción de Mannich que tiene al menos un grupo amino terciario, en el que el producto de reacción de Mannich procede de un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído, y una amina; y
- (ii) un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario del compuesto (i) a un nitrógeno cuaternario.
- 25 4. La composición de la reivindicación 1 o 2 en la que el detergente de sal de amonio cuaternario comprende el producto de reacción de:
- 30 (i) la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante y que tiene además al menos un grupo amino terciario; y
(ii) un agente de cuaternización que comprende sulfatos de dialquilo, haluros de bencilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, hidrocarbilo epóxidos opcionalmente en combinación con un ácido, o mezclas de los mismos.
- 35 5. La composición de la reivindicación 4 en la que el agente acilante sustituido con hidrocarbilo es anhídrido succínico de poliisobutileno y el compuesto que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante es dimetilaminopropilamina, N,N-dimetil-aminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetil-aminoetilamina, o hexametilentetramina.
- 40 6. La composición de las reivindicaciones 2 a 5 en la que el detergente que contiene oxígeno es un compuesto de poliisobutileno con un grupo de cabeza de anhídrido succínico o de ácido succínico.
7. La composición de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos el 85 % de las partículas del compuesto de hierro de (B), la dispersión coloidal, son partículas primarias.
- 45 8. La composición de las reivindicaciones 1 a 7, en la que las partículas de compuesto de hierro de (B), la dispersión coloidal, presentan una d₅₀ de 1 nm a 5 nm, más en particular de 3 nm a 4 nm.
9. La composición de las reivindicaciones 1 a 8 en la que la fase orgánica de (B), la dispersión coloidal, se basa en un hidrocarburo apolar.
- 50 10. La composición de las reivindicaciones 1 a 8 en la que el agente anfífilico de (B), la dispersión coloidal, es un ácido carboxílico que contiene de 10 a 50 átomos de carbono.
- 55 11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además un desactivador de metal, un aditivo detergente/dispersante distinto del componente (A) (1) o (A) (2), un antioxidante, un inhibidor de la corrosión, inhibidores de la espuma, un desemulsionante, un mejorador del flujo en frío, un agente de lubricidad, un aditivo de recesión de asiento de la válvula o combinaciones de los mismos.

12. Un procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna que comprende:

A. suministrar a dicho motor:

- i un combustible que es líquido a temperatura ambiente; y
- 5 ii una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. El procedimiento de la reivindicación 12 en el que al menos el 85 % de las partículas del compuesto de hierro de (B), la dispersión coloidal, son partículas primarias.

10 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que las partículas de compuesto de hierro de (B), la dispersión coloidal, presentan una d_{50} de 1 nm a 5 nm, más en particular de 3 nm a 4 nm.

15. Una composición de combustible que es un líquido a temperatura ambiente, que comprende una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.