

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 232**

51 Int. Cl.:

<b>C10L 1/22</b>	(2006.01)	<b>C10L 10/00</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/06</b>	(2006.01)	<b>F02B 43/02</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/18</b>	(2006.01)		
<b>C10L 10/04</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/2383</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/2387</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/14</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/198</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/224</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/238</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011 E 12195306 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2578667**

54 Título: **Aditivos de sales de amonio cuaternario para combustibles**

30 Prioridad:

**10.05.2010 GB 201007756**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.03.2018**

73 Titular/es:

**INNOSPEC LIMITED (100.0%)  
Innospec Manufacturing Park Oil Sites Road  
Ellesmere Port Cheshire CH65 4EY, GB**

72 Inventor/es:

**BURGESS, VINCE;  
REID, JACQUELINE y  
MULQUEEN, SIMON**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 661 232 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**

Aditivos de sales de amonio cuaternario para combustibles.

Composición, procedimiento y uso

5 Esta invención se refiere al uso de un aditivo de sal de amonio cuaternario en una composición de gasolina para mejorar el rendimiento de un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa.

La invención se define en y mediante las reivindicaciones adjuntas.

10 Con más de cien años de desarrollo, el motor de encendido por chispa (SI) se ha convertido en una pieza de ingeniería altamente optimizada. A medida que el motor de SI se ha optimizado más y más, se ha vuelto más sensible a las variaciones en su construcción. La construcción de tales motores puede cambiar con el uso a medida que se acumulan depósitos en ciertos componentes y por el desgaste de otros componentes. Estos cambios en la construcción pueden no solo cambiar parámetros como la potencia de salida y la eficiencia global; también pueden alterar significativamente las emisiones contaminantes producidas. Para poner a prueba y minimizar estos cambios relacionados con el tiempo en la construcción de un motor se han desarrollado aditivos de combustible para 15 minimizar los fenómenos de desgaste y de acumulación de depósitos. Los ejemplos incluyen aditivos anti-recesión del asiento de válvula para reducir el desgaste y detergentes para reducir la acumulación de depósitos.

20 A medida que la tecnología del motor ha evolucionado también se han presentado exigencias sobre los paquetes de aditivos de combustibles. Los primeros detergentes de gasolina eran formulados para superar el problema de la acumulación de depósitos en los carburadores. En un carburador, se utiliza un vacío parcial en parte del sistema de admisión del motor para llevar combustible al sistema de inducción. Para proporcionar un mejor control de la mezcla de aire y combustible, los carburadores se reemplazaron por equipos de inyección de combustible en donde se utilizó una presión superior a la presión atmosférica para forzar la introducción del combustible en el sistema de admisión e inducir una mejor atomización del combustible.

25 Como sustitución de los carburadores, se usaron los denominados inyectores del cuerpo del acelerador con un solo inyector sustituyendo al carburador. La posición de un inyector de cuerpo del acelerador era, por lo tanto, muy similar a la del carburador y, por ello, el régimen de temperaturas era similar.

30 Para obtener un mayor control sobre el suministro del combustible a los cilindros del motor se propuso el uso de inyectores de combustible individuales para cada cilindro. Estos inyectores se colocaron así en los distintos puertos de entrada de cada cilindro; esta configuración se conoce como inyección de combustible en puerto o PFI. Debido a que el inyector de combustible estaba ahora situado más cerca de la cámara de combustión tendía a calentarse más, como también estaba más cerca del puerto de entrada al motor era más probable que se sometiera a los gases de escape que volvían al sistema de entrada durante la parte inicial del acto de apertura de la válvula de entrada. Esto hizo que el inyector fuera más propenso a la acumulación de depósitos y, por ello, aumentaron las exigencias sobre el aditivo de combustible requeridas para minimizar esta acumulación de depósitos.

En la patente EP0633920 del propietario, se enseña una composición de detergente que abordaba los problemas de

- 35 i) eliminación de incrustaciones en el carburador y en el inyector;
- ii) buena detergencia en el puerto de admisión y en las zonas de la válvula de admisión del motor;
- iii) eliminación de la pegadura de válvula, un problema frecuentemente asociado con el uso de detergentes de alto peso molecular;
- 40 iv) protección contra la corrosión;
- v) buenas características desemulsionantes; y
- vi) poco o ningún efecto sobre el aumento del requisito de octanaje (ORI) de los motores modernos.

45 Todos estos sistemas descritos hasta ahora se diseñaron para proporcionar una mezcla de aire y combustible que era aproximadamente estequiométrica. La potencia del motor se determinó por la cantidad de mezcla estequiométrica proporcionada al cilindro. Esto se controló limitando el flujo de la mezcla en los cilindros, conocido como estrangulamiento. Esto inevitablemente ocasionó pérdidas de bombeo, reduciendo así la eficiencia del sistema global.

50 Para superar este problema, los diseñadores de motores han desarrollado sistemas de inyección en los que el combustible se inyecta directamente en el cilindro. Dichos motores se conocen alternativamente como inyección directa con encendido por chispa (DISI), gasolina de inyección directa (DIG), inyección directa de gasolina (GDI), etc. La inyección directamente en la cámara de combustión permite un cierto grado de estratificación de la carga, permitiendo así una mezcla pobre global al tiempo que tiene una mezcla localizada rica o estequiométrica para facilitar una combustión fiable. Sin embargo, esta estrategia de inyección significa que el inyector de combustible

está sometido a temperaturas y presiones más altas. Esto aumenta la probabilidad de formar depósitos por la degradación del combustible a alta temperatura, el hecho de que el inyector esté en la cámara de combustión también expone el inyector a gases de combustión que pueden contener combustible parcialmente oxidado y/o partículas de hollín que pueden acumularse, aumentando el nivel de los depósitos. La capacidad de proporcionar una buena atomización del combustible y un control preciso de los caudales de combustible y la duración de la inyección son fundamentales para el óptimo rendimiento de estos diseños de motores. El entorno de funcionamiento radicalmente diferente del inyector de combustible plantea un nuevo conjunto completo de restricciones de diseño en el desarrollo de un eficaz paquete de aditivos de combustible. La estratificación de la mezcla puede también dar como resultado que la combustión se produzca en regiones ricas localizadas que lleven a la formación de partículas de hollín que pueden aumentar los depósitos de la cámara de combustión. Debido a que el combustible líquido se inyecta en la cámara de combustión, existe un mayor riesgo de impacto de líquido sobre las superficies de la cámara de combustión, particularmente la corona del pistón. El combustible líquido en las superficies de la cámara de combustión puede experimentar una descomposición térmica que lleve a la formación de gomas y, por ello, aumente la velocidad de acumulación de depósitos en la cámara de combustión.

Un problema adicional que surge de inyectar el combustible directamente en la cámara de combustión es que el impacto del combustible sobre las válvulas de entrada se reduce significativamente. Se confiaba en que el uso de combustible que contenía detergentes eliminaría los depósitos que se acumulan en la tulipa de la válvula de entrada como resultado del aceite lubricante que pasa descendiendo por el vástago de la válvula y de los gases de combustión que vuelven al sistema de entrada durante la parte inicial del acto de apertura de la válvula de entrada. En un motor de inyección directa la única posibilidad de que el combustible impacte sobre la tulipa de la válvula de entrada es la inyección prematura y el cierre tardío de la válvula de entrada. Por lo tanto, esto hace extremadamente difícil que un detergente transportado por el combustible tenga un efecto significativo sobre los depósitos de la válvula de entrada.

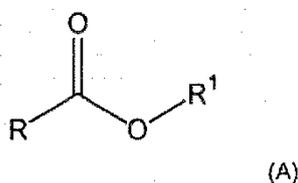
El control eficaz de los depósitos en un motor de inyección directa de gasolina de encendido por chispa es, por lo tanto, una tarea compleja. El conocimiento adquirido del uso de aditivos en otros contextos, por ejemplo, en motores de gasolina que usan carburadores o en motores de gasolina que usan un inyector de combustible común individual, o inyectores de combustible en el puerto de entrada de cada cilindro, o en motores diesel, parece ser de poca ayuda para lograr un control eficaz de los depósitos en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa.

Las dificultades particulares para lograr el control eficaz de los depósitos en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa son conocidas en la técnica. Por ejemplo, también se explican en los documentos WO 01/42399, US 7112230, US 7491248 y WO 03/78553.

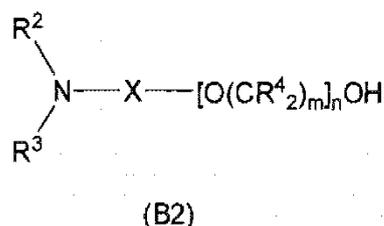
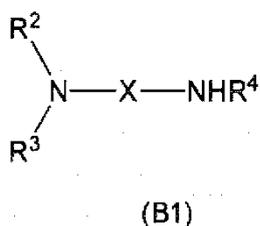
Aunque se han propuesto composiciones de combustible y aditivos para controlar depósitos en cada uno de los regímenes descritos anteriormente, tales dificultades muestran que existe una necesidad continua de composiciones de combustible que sean eficaces en motores de gasolina de inyección directa de encendido por chispa.

El documento WO2006/135881 A2 describe detergentes de sal de amonio cuaternario para usar en composiciones de combustible para reducir los depósitos en la válvula de admisión.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un aditivo de sal de amonio cuaternario en una composición de gasolina para mejorar el rendimiento de un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa cuando se usa dicha composición de gasolina, controlando los depósitos en el motor de gasolina, en donde el aditivo de amonio cuaternario comprende una o más sales de amonio cuaternario formadas por la reacción de un compuesto de fórmula (A):



y un compuesto formado por la reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2):



en donde R es un grupo alquilo, alqueniilo, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo que tiene hasta 36 átomos de carbono; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes grupos alquilo que tienen de 1 a 36 átomos de carbono; X es un grupo alquilenilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; n es de 0 a 20; m es de 1 a 5; y R<sup>4</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>36</sub>.

- 5 Estos compuestos aditivos pueden denominarse en el presente documento sales de amonio cuaternario (i) o "aditivos de sales de amonio cuaternario".

El compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico capaz de reaccionar con una amina terciaria para formar una sal de amonio cuaternario.

Compuestos adecuados de fórmula (A) incluyen ésteres de ácidos carboxílicos que tienen un pK<sub>a</sub> de 3,5 o menos.

- 10 El compuesto de fórmula (A) es preferiblemente un éster de un ácido carboxílico seleccionado de un ácido carboxílico aromático sustituido, un ácido α-hidroxicarboxílico y un ácido policarboxílico.

En algunas realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico aromático sustituido y, por ello, R es un grupo arilo sustituido.

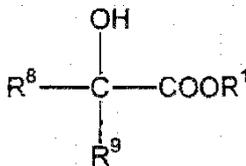
- 15 Preferiblemente, R es un grupo arilo sustituido que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo fenilo o naftilo sustituido, lo más preferiblemente un grupo fenilo sustituido. R está sustituido adecuadamente con uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo, alqueniilo, arilo o carboalcoxi opcionalmente sustituidos, nitro, ciano, hidroxilo, SR<sup>5</sup>, NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> o COOR<sup>7</sup>. Cada uno de los R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> puede ser hidrógeno o grupos alquilo, alqueniilo, arilo o carboalcoxi opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, cada uno de los R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>36</sub> opcionalmente sustituido, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>16</sub>, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, más preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Preferiblemente, R<sup>5</sup> es hidrógeno y cada uno de los R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Lo más preferiblemente, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son ambos hidrógeno. Preferiblemente, R es un grupo arilo sustituido con uno o más grupos seleccionados de hidroxilo, carboalcoxi, nitro, ciano y NH<sub>2</sub>. Preferiblemente, R es un grupo arilo monosustituido. Preferiblemente, R es un grupo arilo orto-sustituido. Adecuadamente, R se sustituye con un grupo seleccionado de OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> o COOMe.

Preferiblemente, R está sustituido con un grupo OH o NH<sub>2</sub>. Adecuadamente, R es un grupo arilo sustituido con hidroxilo. Lo más preferiblemente, R es un grupo 2-hidroxifenilo.

- 30 Preferiblemente, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo o alquilarilo. R<sup>1</sup> puede ser un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>16</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, adecuadamente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>. R<sup>1</sup> puede ser un grupo alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>22</sub>, preferiblemente un grupo alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, adecuadamente un grupo alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>14</sub>. R<sup>1</sup> puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, bencilo o un isómero del mismo. Preferiblemente, R<sup>1</sup> es bencilo o metilo. Lo más preferiblemente, R<sup>1</sup> es metilo.

Un compuesto especialmente preferido de fórmula (A) es salicilato de metilo.

- 35 En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido α-hidroxicarboxílico. En dichas realizaciones, el compuesto de fórmula (A) tiene la estructura:



- 40 en donde R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes y cada uno se selecciona de hidrógeno, alquilo, alqueniilo, aralquilo o arilo. Compuestos de este tipo adecuados para su uso en la presente invención se describen en el documento EP 1254889.

- 45 Ejemplos de compuestos de fórmula (A) en la que RCOO es el resto de un ácido α-hidroxicarboxílico incluyen metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, bencil-, fenil- y alil-ésteres de ácido 2-hidroxi-isobutírico; metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, bencil-, fenil- y alil-ésteres del ácido 2-hidroxi-2-metilbutírico; metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, bencil-, fenil- y alil-ésteres del ácido 2-hidroxi-2-etilbutírico; metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, bencil-, fenil- y alil-ésteres del ácido láctico; y metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, alil-, bencil- y fenil-ésteres del ácido glicólico. De lo anterior, un compuesto preferido es 2-hidroxiisobutirato de metilo.

En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido policarboxílico. En esta definición, los autores de la invención se refieren a la inclusión de ácidos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos que tienen más de 2

restos ácidos. En dichas realizaciones, RCOO está presente preferiblemente en forma de un éster, es decir, los uno o más grupos ácidos adicionales presentes en el grupo R están en forma esterificada. Los ésteres preferidos son ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

5 El compuesto (A) puede seleccionarse del diéster de ácido oxálico, del diéster de ácido ftálico, del diéster de ácido maleico, del diéster de ácido malónico o del diéster del ácido cítrico. Un compuesto especialmente preferido de fórmula (A) es oxalato de dimetilo.

En realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico que tiene un pK<sub>a</sub> de menos de 3,5. En tales realizaciones en las que el compuesto incluye más de un grupo ácido, los autores de la invención se refieren a la primera constante de disociación.

10 El compuesto (A) puede seleccionarse de un éster de un ácido carboxílico seleccionado de uno o más de ácido oxálico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido cítrico, ácido nitrobenzoico, ácido aminobenzoico y ácido 2,4,6-trihidroxibenzoico.

Compuestos preferidos de fórmula (A) incluyen oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metilo y salicilato de metilo.

15 Para formar los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención, el compuesto de fórmula (A) se hace reaccionar con un compuesto formado por la reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2).

20 Cuando se usa un compuesto de fórmula (B1), R<sup>4</sup> es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>16</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>. Más preferiblemente, R<sup>4</sup> se selecciona de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos. Lo más preferiblemente, R<sup>4</sup> es hidrógeno.

Cuando se usa un compuesto de fórmula (B2), cada R<sup>4</sup> es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. Más preferiblemente, cada R<sup>4</sup> se selecciona de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos. Lo más preferiblemente, cada R<sup>4</sup> es hidrógeno o metilo.

25 Cuando se usa un compuesto de fórmula (B2), m es preferiblemente 2 o 3, lo más preferiblemente 2; n es preferiblemente de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, más preferiblemente de 0 a 5. Lo más preferiblemente, n es 0 y el compuesto de fórmula (B2) es un alcohol.

Preferiblemente, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo se hace reaccionar con un compuesto de diamina de fórmula (B1).

30 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>16</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o un isómero de cualquiera de estos. Preferiblemente, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Preferiblemente, R<sup>2</sup> es metilo. Preferiblemente, R<sup>3</sup> es metilo.

35 Preferiblemente, X es un grupo alquileo que tiene 1 a 16 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, 2 a 6 átomos de carbono o 2 a 5 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, X es un grupo etileno, propileno o butileno, especialmente un grupo propileno.

Un compuesto especialmente preferido de fórmula (B1) es dimetilaminopropano.

40 La amina de fórmula (B1) o (B2) se hace reaccionar con un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo. El agente de acilación sustituido con hidrocarbilo puede estar basado en un ácido mono-, di- o poli-carboxílico sustituido con hidrocarbilo o su equivalente reactivo. Preferiblemente, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo es un compuesto de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo tal como ácido succínico o anhídrido succínico.

45 El sustituyente hidrocarbilo comprende preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 12, por ejemplo 30 o 50 átomos de carbono. Puede comprender hasta aproximadamente 200 átomos de carbono. Preferiblemente, el sustituyente hidrocarbilo tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de entre 170 y 2.800, por ejemplo, de 250 a 1.500, preferiblemente de 500 a 1.500 y, más preferiblemente, de 500 a 1.100. Especialmente, se prefiere un Mn de 700 a 1.300.

50 El sustituyente hidrocarbilo puede comprender una alfa-olefina que tiene al menos 10 átomos de carbono, por ejemplo, al menos 12 átomos de carbono o al menos 14 átomos de carbono o al menos 16 átomos de carbono. El sustituyente hidrocarbilo puede comprender una alfa-olefina que tiene hasta 200 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 50 átomos de carbono o hasta 30 átomos de carbono o hasta 24 átomos de carbono o hasta 20 átomos de carbono.

Los sustituyentes basados en hidrocarbilo pueden prepararse a partir de homo- o inter-polímeros (p. ej., copolímeros, terpolímeros) de mono- y di-olefinas que tienen 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, propileno, 1-butano, isobuteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Preferiblemente estas olefinas son 1-

monoolefinas. El sustituyente hidrocarbilo también puede derivarse de los análogos halogenados (p. ej., clorados o bromados) de tales homo- o inter-polímeros. Alternativamente, el sustituyente puede prepararse a partir de otras fuentes, por ejemplo, alquenos monoméricos de alto peso molecular (p. ej., 1-tetra-conteno) y análogos clorados y análogos hidroclorados de los mismos, fracciones alifáticas del petróleo, por ejemplo ceras de parafina y análogos craqueados y clorados y análogos hidroclorados de los mismos, aceites blancos, alquenos sintéticos, por ejemplo, producidos por el proceso de Ziegler-Natta (p. ej., grasas de poli(etileno)) y otras fuentes conocidas por los expertos en la técnica. Cualquier insaturación en el sustituyente puede, si se desea, reducirse o eliminarse por hidrogenación según los procedimientos conocidos en la técnica.

El término "hidrocarbilo", como se usa en el presente documento, indica un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter de hidrocarburo predominantemente alifático. Grupos adecuados basados en hidrocarbilo pueden contener restos no hidrocarbonados. Por ejemplo, pueden contener hasta un grupo no hidrocarbilo por cada diez átomos de carbono, siempre que este grupo no hidrocarbilo no altere significativamente el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Los expertos en la técnica tendrán en cuenta dichos grupos, que incluyen, por ejemplo, hidroxilo, oxígeno, halo (especialmente cloro y flúor), alcoxilo, alquilmecapto, alquilsulfoxi, etc. Los sustituyentes preferidos basados en hidrocarbilo son hidrocarburos de carácter únicamente alifáticos y no contienen dichos grupos.

Los sustituyentes basados en hidrocarbilo preferiblemente están predominantemente saturados, es decir, no contienen más de un enlace insaturado carbono-carbono por cada diez enlaces simples carbono-carbono presentes. Lo más preferiblemente, no contienen más de un enlace insaturado carbono-carbono por cada 50 enlaces carbono-carbono presentes.

Los sustituyentes basados en hidrocarbilo preferidos son poli(isobuteno) o poli(isobutenos) conocidos en la técnica. Por ello, en realizaciones especialmente preferidas, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido succínico sustituido con poliisobutenilo.

La preparación de anhídridos succínicos sustituidos con poliisobutenilo (PIBSA) está documentada en la técnica. Los procesos adecuados incluyen poliisobutenos que reaccionan térmicamente con anhídrido maleico (véanse, por ejemplo, los documentos US-A-3.361.673 y US-A-3.018.250), y hacen reaccionar un poliisobuteno (PIB) halogenado, en particular clorado, con anhídrido maleico (véase, por ejemplo, US-A-3.172.892). Alternativamente, el anhídrido poli(isobutenil)-succínico puede prepararse mezclando la poliolefina con anhídrido maleico y pasando cloro a través de la mezcla (véase, por ejemplo, el documento GB-A-949.981).

Los poliisobutenos convencionales y los denominados poliisobutenos "altamente reactivos" son adecuados para usar en la invención. Los poliisobutenos altamente reactivos en este contexto se definen como poliisobutenos en los que al menos el 50 %, preferiblemente el 70 % o más, de los dobles enlaces olefínicos terminales son del tipo vinilideno como se describe en el documento EP0565285. Los poliisobutenos particularmente preferidos son aquellos que tienen más de 80 % y hasta 100 % en moles de grupos vinilideno terminales tales como los descritos en el documento EP1344785.

Otros grupos hidrocarbilo preferidos incluyen aquellos que tienen una olefina interna, por ejemplo, como se describe en la solicitud WO2007/015080 publicada por el solicitante.

Una olefina interna como se usa en el presente documento significa cualquier olefina que contiene predominantemente un doble enlace no alfa, que es una olefina beta o superior. Preferiblemente, tales materiales son, sustancialmente, completamente beta u olefinas superiores, por ejemplo, que contienen menos de 10 % en peso de alfa olefina, más preferiblemente menos de 5 % en peso o menos de 2 % en peso. Las olefinas internas típicas incluyen Neodene 1518 IO disponible de Shell.

Las olefinas internas a veces se conocen como olefinas isomerizadas y se pueden preparar a partir de alfa-olefinas mediante un proceso de isomerización conocido en la técnica, o están disponibles de otras fuentes.

El hecho de que también se conozcan como olefinas internas refleja que no tienen que prepararse necesariamente por isomerización.

Mediante el término "gasolina", se entiende un combustible líquido para uso con motores de encendido por chispa (que contiene, normalmente o preferentemente, principalmente o únicamente hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) y que satisface las especificaciones internacionales de gasolina, tales como ASTM D-439 y EN228. El término incluye mezclas de combustibles de hidrocarburos destilados con componentes oxigenados tales como alcoholes o éteres, por ejemplo, metanol, etanol, butanol, metil-t-butil-éter (MTBE), etil-t-butil-éter (ETBE), así como los propios combustibles destilados.

El control de depósitos en la memoria descriptiva pretende cubrir uno o más de: reducción de los depósitos existentes ("limpieza"); reducción de la formación de depósitos ("mantenimiento de la limpieza"); modificación de los depósitos para reducir sus efectos negativos.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de gasolina usadas en esta invención logran un buen

control de los depósitos en los motores de gasolina de encendido por chispa.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de gasolina utilizadas en esta invención logran un buen control de los depósitos incluso en el contexto exigente del motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa.

- 5 Este control de los depósitos puede llevar a una reducción significativa en los costes de mantenimiento y/o un aumento de la potencia y/o una mejora en el ahorro de combustible.

En algunas realizaciones preferidas, los aditivos de sal de amonio cuaternario se pueden usar sin componentes adicionales. En otras realizaciones preferidas, el aditivo (i) de sal de amonio cuaternario se usa con uno o más componentes (ii) adicionales seleccionados de:

- 10 a) aceites portadores

b) compuestos de nitrógeno acilados que son el producto de reacción de un agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina

c) aminas sustituidas con hidrocarbilo en donde el sustituyente hidrocarbilo es sustancialmente alifático y contiene al menos 8 átomos de carbono

- 15 d) aditivos de bases Mannich que comprenden condensados que contienen nitrógeno de un fenol, aldehído, y amina primaria o secundaria

e) ésteres aromáticos de un polialquilfenoxialcanol.

- 20 Preferiblemente, la relación entre el aditivo (i) de sal de amonio cuaternario y los componentes (ii) adicionales, cuando están presentes, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 a 50:1, preferiblemente 1:15 a 20:1, preferiblemente 1:15 a 10:1, preferiblemente 1:10 a 10:1 y preferiblemente 1:5 a 5:1.

Preferiblemente, la relación entre el aditivo de sal de amonio cuaternario (i) con el aceite portador a), cuando está presente, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 a 50:1, preferiblemente 1:15 a 20:1, preferiblemente 1:15 a 10:1, preferiblemente 1:10 a 10:1, preferiblemente 1:5 a 5:1 y preferiblemente 1:2 a 2:1.

- 25 Preferiblemente, la relación entre el aditivo de sal de amonio cuaternario (i) con los aditivos de base de Mannich d), cuando está presente, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 a 50:1, preferiblemente 1:15 a 20:1, preferiblemente 1:15 a 10:1, preferiblemente 1:10 a 10:1, preferiblemente 1:5 a 5:1 y preferiblemente 1:2 a 2:1.

- 30 Preferiblemente, la relación de total de aditivo (i) de sal de amonio cuaternario y los componentes b), c), d) y e) frente al aceite portador a), cuando está presente, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 a 50:1, preferiblemente 1:15 a 20:1, preferiblemente 1:15 a 10:1, preferiblemente 1:10 a 10:1, preferiblemente 1:5 a 5:1 y preferiblemente 1:2 a 2:1.

Todas las relaciones son proporciones en peso sobre una base activa. Se debe tener en cuenta la cantidad total de compuesto o compuestos (i) y cada uno de los compuestos a) - e) especificados en la definición respectiva.

a) Aceite portadores

- 35 El aceite portador puede tener cualquier peso molecular adecuado. Un peso molecular preferido está en el intervalo de 500 a 5.000.

En una realización, el aceite portador puede comprender un aceite de viscosidad lubricante. El aceite de viscosidad lubricante incluye aceites naturales o sintéticos de viscosidad lubricante, aceite derivado de hidrocrackeo, hidrogenación, hidroterminado, no refinado, refinado y re-refinados, o mezclas de los mismos. En una realización, el aceite de viscosidad lubricante es un fluido portador para el dispersante y/u otros aditivos de rendimiento.

- 40 Los aceites naturales incluyen aceites animales, aceites vegetales, aceites minerales o mezclas de los mismos. Los aceites sintéticos incluyen un aceite hidrocarbonado, un aceite basado en silicio, un éster líquido de ácido que contiene fósforo. Los aceites sintéticos pueden producirse mediante reacciones de Fischer-Tropsch y normal pueden ser hidrocarburos o ceras de Fischer-Tropsch hidroisomerizados.

- 45 Los aceites de viscosidad lubricante también se pueden definir como se especifica en las Directrices de Intercambiabilidad de Aceites Base del Instituto Americano del Petróleo (API). En una realización, el aceite de viscosidad lubricante comprende un Grupo API I, II, III, IV, V o mezclas de los mismos, y en otra realización Grupo API I, II, III o mezclas de los mismos.

En otra realización, el aceite portador puede comprender un aceite portador poliéter.

En un aspecto preferido, el aceite portador poliéter es un polialquilenglicol rematado con un extremo mono.

Preferiblemente, para rematar el extremo hay un grupo que consiste en, o que contiene, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 30 átomos de carbono. Más preferiblemente, el remate del extremo es, o comprende, un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono o 12 a 18 átomos de carbono.

El grupo alquilo puede ser de cadena ramificada o lineal. Preferiblemente es un grupo de cadena lineal.

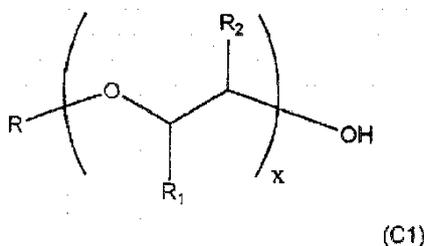
- 5 Otros grupos hidrocarbilo para rematar el extremo incluyen fenilo sustituido con alquilo, especialmente cuando el sustituyente o sustituyentes de alquilo es o son grupos alquilo de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 12, preferiblemente de cadena lineal.

10 El grupo hidrocarbilo para rematar el extremo se puede unir al poliéter a través de un grupo enlazador. Grupos enlazadores rematadores de extremo adecuados incluyen un átomo de oxígeno de éter (-O-), un grupo amina (-NH-), un grupo amida (-CONH-), o un grupo carbonilo -(C=O)-.

Tales polialquilenglicoles rematados en el extremo se pueden obtener por polimerización de óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> como homopolímeros o copolímeros que contienen 4-100 unidades de repetición. Los copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios o copolímeros de bloques.

En un aspecto preferido, el aceite portador de poliéter es un polipropilenglicol rematado en extremo mono.

- 15 En una realización preferida, el aceite portador es un monoéter de polialquilenglicol de fórmula:



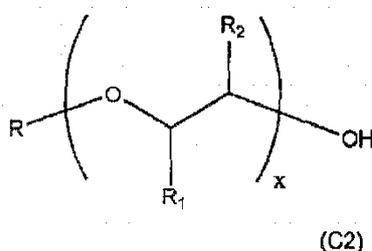
20 donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son, cada uno de forma independiente, hidrógeno o alquilo inferior que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono y cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona independientemente en cada unidad -O-CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>2</sub>-; y x es un número entero de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 50, preferiblemente de 10 a 30, preferiblemente 10-25, más preferiblemente de 12 a 25 y más preferiblemente de 12 a 20.

En una realización preferida, R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de cadena lineal, preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, y más preferiblemente alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> o alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>.

25 En otra realización preferida, R es un grupo alquilfenilo, preferiblemente un grupo alquilfenilo, en donde el resto alquilo es un alquilo de cadena lineal o ramificada de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono.

Preferiblemente, uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, y el otro es hidrógeno. Más preferiblemente, uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es metilo o etilo, y el otro es hidrógeno.

En una realización preferida, el aceite portador es un monoéter de polipropilenglicol de fórmula:

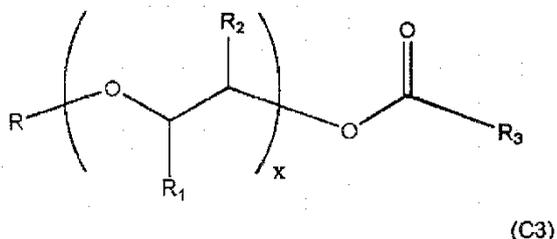


30 donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y x son como se definieron anteriormente, y en cada unidad repetitiva uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno y el otro es metilo.

35 Tales monoéteres de alquil-polipropilenglicol pueden obtenerse mediante la polimerización de óxido de propileno usando un alcohol alifático, preferiblemente un alcohol primario de cadena lineal de hasta 20 átomos de carbono, como iniciador. Si se desea, una proporción de las unidades de propileno, por ejemplo, hasta 50 % de las unidades de propileno en peso, puede reemplazarse por unidades derivadas de otros óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, p. ej., óxido de etileno u óxido de isobutileno, y deben incluirse dentro del término "polipropilenglicol". Alternativamente, el

iniciador puede ser un fenol, alquilfenol, una hidrocarbílamina o hidrocarbílamida, que contiene 1-30 átomos de carbono, preferiblemente un grupo hidrocarbilo alifático saturado o aromático tal como alquilo, fenilo o fenalquilo, etc. Los iniciadores preferidos incluyen alcoholes de cadena larga que dan lugar a los monoalquiléteres de cadena larga de polipropilenglicol.

- 5 En un aspecto adicional, el polialquilenglicol puede ser un éster. En este aspecto, el aceite portador puede ser un monoéster de polipropilenglicol de fórmula:

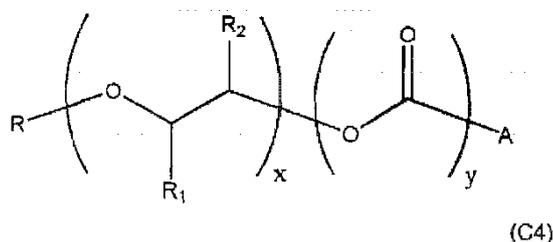


donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y x son como se definieron para la (C1) anterior y R<sub>3</sub> es un grupo hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, preferiblemente un grupo hidrocarbilo alifático, y más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

- 10 En otra realización, puede estar presente una polieteramina.

Los expertos en la técnica saben que la clase de compuestos conocidos como polieteraminas funcionan como aditivos de control de los depósitos. Es frecuente que las polieteraminas se usen como detergentes y/o como aceites portadores. A los efectos de esta memoria descriptiva, las polieteraminas se clasifican en el presente documento como aceites portadores.

- 15 Las polioxilalquilenaminas o polieteraminas sustituidas con hidrocarbilo adecuadas empleadas en la presente invención se describen en la bibliografía (por ejemplo, en los documentos US 6217624 y US 4288612) y tienen la fórmula general:



- 20 o una sal de la misma soluble en combustible; R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y x son como se definieron para (C1) anteriormente; A es amino, N-alquilamino que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, N,N-dialquilamino que tiene aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en cada grupo alquilo, o un resto poliamina que tiene aproximadamente 2 a aproximadamente 12 átomos de nitrógeno amínico y aproximadamente 2 a aproximadamente 40 átomos de carbono; e y es 0 o 1.

- 25 En general, A es amino, N-alquilamino que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; N,N-dialquilamino que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en cada grupo alquilo, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; o un resto de poliamina que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 átomos de nitrógeno de amina y de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 2 a 12 átomos de nitrógeno de amina y de aproximadamente 2 a 24 átomos de carbono. Más preferiblemente, A es un resto amino o poliamina derivado de una (poli)alquilen-poliamina, que incluye alquilendiamina. Lo más preferiblemente, A es amino o un resto poliamina derivado de etilendiamina o dietilentriamina.

- 35 Las polieteraminas tendrán generalmente un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 10.000.

- 40 Las sales solubles en combustible de los compuestos de fórmula I se pueden preparar fácilmente para aquellos compuestos que contienen un grupo amino o un grupo amino sustituido y se contempla que tales sales son útiles para prevenir o controlar los depósitos en el motor. Las sales adecuadas incluyen, por ejemplo, las obtenidas protonando el resto amino con un ácido orgánico fuerte, tal como un ácido alquil- o aril-sulfónico. Las sales preferidas se derivan de ácido toluensulfónico y ácido metansulfónico.

Otras polieteteraminas adecuadas son las descritas en los documentos US 5089029 y US 5112364.

b) Compuestos de nitrógeno acilados que son el producto de reacción de un agente de acilación derivado de ácido carboxílico y una amina

5 El agente de acilación derivado de carboxílico puede ser un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo como se describe para la sal o sales de amonio cuaternario (i).

Las aminas útiles para la reacción con estos agentes de acilación incluyen las siguientes:

(1) (Poli)alquilen-poliaminas de fórmula general:



10 en donde cada  $R^3$  se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo que contiene hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, con la condición de que al menos un  $R^3$  es un átomo de hidrógeno, n es un número entero de 1 a 10 y U es un grupo alquilen  $C_{1-18}$ . Preferiblemente, cada  $R^3$  se selecciona independientemente de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isómeros de los mismos. Más preferiblemente, cada  $R^3$  es etilo o hidrógeno. U es preferiblemente un grupo alquilen  $C_{1-4}$ , lo más preferiblemente etileno.

15 Ejemplos específicos de (poli)alquilen-poliaminas de (1) incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, tri(tri-metilen)tetramina, pentaetilenhexamina, hexaetilen-heptamina, 1,2-propilendiamina, y otros materiales comercialmente disponibles que comprenden mezclas complejas de poliaminas. Por ejemplo, las poliaminas de etileno superiores contienen opcionalmente todas o algunas de las anteriores además de las fracciones de mayor punto de ebullición que contienen 8 o más átomos de nitrógeno, etc.

20 Ejemplos específicos de (poli)alquilen-poliaminas (1) que son poliaminas sustituidas con hidroxialquilo incluyen N-(2-hidroxietil)etilendiamina, N,N'-bis(2-hidroxietil)etilendiamina, N-(3-hidroxibutil)-tetrametilendiamina, etc.

(2) Poliaminas sustituidas con heterociclo que incluyen poliaminas sustituidas con hidroxialquilo en donde las poliaminas son como se describió anteriormente y el sustituyente heterocíclico se selecciona de heterociclos alifáticos y aromáticos que contienen nitrógeno, por ejemplo, piperazinas, imidazolin, pirimidinas, morfolin, etc.

25 Ejemplos específicos de las poliaminas heterocíclicas sustituidas de (2) son N-2-aminoetil-piperazina, N-2- y N-3-(aminopropil)-morfolina, N-3(dimetilamino)propil-piperazina, 2-heptil-3-(2-aminopropil)-imidazolina, 1,4-bis(2-aminoetil)-piperazina, 1-(2-hidroxietil)-piperazina y 2-heptadecil-1-(2-hidroxietil)-imidazolina, etc.

(3) Poliaminas aromáticas de fórmula general:



30 en donde Ar es un núcleo aromático de 6 a 20 átomos de carbono, cada  $R^3$  es como se definió anteriormente e y es de 2 a 8.

Ejemplos específicos de las poliaminas aromáticas de (3) son las diversas fenilendiaminas isómeras, las diversas naftalendiaminas isómeras, etc.

35 (4) El reactivo amina puede ser alternativamente un compuesto de fórmula general  $R^2R^3NH$  donde cada uno de  $R^2$  y  $R^3$  representa independientemente un grupo hidrocarbilo (como se define en la presente memoria), preferiblemente un grupo hidrocarbonado (como se define en este documento) o un átomo de hidrógeno.

Preferiblemente, al menos uno de  $R^2$  y  $R^3$  representa un grupo hidrocarbilo.

Preferiblemente, tanto  $R^2$  como  $R^3$  representan un grupo hidrocarbilo.

40 Grupos terminales adecuados de un grupo hidrocarbilo  $R^2$  y/o  $R^3$  pueden incluir  $-CH_3$ ,  $=CH_2$ ,  $-OH$ ,  $-C(O)OH$  y derivados de los mismos. Derivados adecuados incluyen ésteres y éteres. Preferiblemente, un grupo hidrocarbilo  $R^2$  y/o  $R^3$  no contiene una amina terminal.

Un grupo hidrocarbilo preferido para cada uno de  $R^2$  y  $R^3$  es un grupo de la fórmula



45 en donde  $R^4$  es un grupo alquilen que tiene de 1 a 10 carbonos, preferiblemente de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3 carbonos, preferiblemente 2 carbonos;

en donde  $R^5$  es un grupo alquilen que tiene de 1 a 10 carbonos, preferiblemente de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3 carbonos, preferiblemente 2 carbonos;

en donde p es un número entero de 0 a 10;

en donde X se selecciona de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $-\text{OH}$ , y  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .

Un grupo hidrocarbilo preferido para cada uno de  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  es un grupo de la fórmula



5 en donde p es un número entero de 0 a 10, preferiblemente de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2;

en donde q es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2;

10 en donde r es un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2; y

en donde X se selecciona de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $-\text{OH}$ , y  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .

Preferiblemente, X es  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{OH}$ .

15 Otras aminas que se pueden usar en esta invención incluyen compuestos derivados de aminas seleccionadas de amoniaco, butilamina, aminoetilanolamina, aminopropan-2-ol, 5-aminopentan-1-ol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, monoetanolamina, 3-aminopropan-1-ol, 2-((3-aminopropil)amino)etanol, dimetilaminopropilamina y N-(alcoxilalquil)-alcanodiaminas que incluyen N-(octiloxietil)-1,2-diaminoetano y N-(deciloxipropil)-N-metil-1,3-diaminopropano.

20 Ejemplos específicos de aminas que pueden usarse en esta invención y que tienen un grupo amino terciario pueden incluir, pero no se limitan a: N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina. Los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente de acilación y que además tienen un grupo amino terciario pueden incluir 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 y 3,3-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Otros tipos de compuestos capaces de condensarse con el agente de acilación y que tienen un grupo amino terciario incluyen alcanolaminas que incluyen, pero no se limitan a, 25 trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietil)amina y N,N,N-tris(hidroximetil)amina.

Muchas patentes han descrito compuestos de nitrógeno acilados útiles, incluidas las patentes de EE. UU. N.º 3.172.892; 3.219.666; 3.272.746; 3.310.492; 3.341.542; 3.444.170; 3.455.831; 3.455.832; 3.576.743; 3.630.904; 3.632.511; 3.804.763, 4.234.435 y US 6.821.307.

30 Un compuesto de nitrógeno acilado preferido de esta clase es el preparado haciendo reaccionar un agente de acilación derivado de ácido succínico sustituido con poli(isobuteno) (p. ej., anhídrido, ácido, éster, etc.) en donde el sustituyente poli(isobuteno) tiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 200 átomos de carbono y el agente de acilación tiene de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2, grupos de acilación derivados de succínico; con una mezcla de etilendipoliaminas que tienen 3 a aproximadamente 9 átomos de nitrógeno de aminas, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de nitrógeno, por etilendipoliamina y 35 aproximadamente 1 a aproximadamente 8 grupos etileno. Estos compuestos nitrogenados acilados se forman mediante la reacción de una relación molar de agente de acilación: compuesto amino de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:5, más preferiblemente de 2,5:1 a 1:2, más preferiblemente de 2:1 a 1:2 y lo más preferiblemente de 2:1 a 1:1. En realizaciones especialmente preferidas, los compuestos nitrogenados acilados se forman mediante la reacción del agente de acilación frente al compuesto amino en una relación molar de 1,8:1 a 40 1:1,2, preferiblemente de 1,6:1 a 1:1,2, más preferiblemente de 1,4:1 a 1:1,1 y lo más preferiblemente desde 1,2:1 a 1:1. Este tipo de compuesto amino acilado y la preparación del mismo es bien conocido por los expertos en la técnica y se describen en las patentes de EE. UU. mencionadas anteriormente. En otras realizaciones especialmente preferidas, los compuestos de nitrógeno acilados se forman mediante la reacción del agente de acilación con el compuesto amino en una relación molar de 2,5:1 a 1,5:1, preferiblemente de 2,2:1 a 1,8:1.

45 Otro tipo de compuesto de nitrógeno acilado que pertenece a esta clase es el preparado haciendo reaccionar las alquilenaminas descritas anteriormente con los ácidos o anhídridos succínicos sustituidos anteriormente descritos y ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen de 2 a aproximadamente 22 átomos de carbono. En estos tipos de compuestos de nitrógeno acilados, la relación molar de ácido succínico frente a ácido monocarboxílico varía de aproximadamente 1:0,1 a aproximadamente 1:1. Típicos ácidos monocarboxílicos son ácido fórmico, ácido acético, 50 ácido dodecanoico, ácido butanoico, ácido oleico, ácido esteárico, la mezcla comercial de isómeros del ácido esteárico conocida como ácido isoesteárico, ácido tolúico, etc. Tales materiales se describen más completamente en las patentes de los EE. UU. N.º 3.216.936 y 3.250.715.

Un tipo adicional de compuesto de nitrógeno acilado que pertenece a esta clase es el producto de la reacción de un ácido monocarboxílico graso de aproximadamente 12-30 átomos de carbono y las alquilenaminas descritas

- anteriormente, típicamente, etilen-, propilen- o trimetilen-poliaminas que contienen 2 a 8 grupos amino y sus mezclas. Los ácidos monocarboxílicos grasos son generalmente mezclas de ácidos carboxílicos grasos de cadena lineal y ramificada que contienen 12-30 átomos de carbono. También se pueden usar ácidos grasos dicarboxílicos. Un tipo ampliamente utilizado de compuesto de nitrógeno acilado se prepara haciendo reaccionar las alquilenpoliaminas descritas anteriormente con una mezcla de ácidos grasos que tienen de 5 a aproximadamente 30 por ciento en moles de ácido de cadena lineal y de aproximadamente 70 a aproximadamente 95 por ciento en moles de ácidos grasos de cadena ramificada. Entre las mezclas comercialmente disponibles están las ampliamente conocidas en el mercado como ácido isosteárico. Estas mezclas se producen como un subproducto de la dimerización de ácidos grasos insaturados como se describe en la patente de EE. UU. N.º 2.812.342 y 3.260.671.
- 5 Los ácidos grasos de cadena ramificada también pueden incluir aquellos en los que la ramificación puede no ser de naturaleza alquilo, por ejemplo, los ácidos fenil- y ciclohexil-esteárico y los ácidos cloro-esteáricos. Los productos de ácido carboxílico graso de cadena ramificada/alquilenpoliamina se han descrito ampliamente en la técnica. Véase, por ejemplo, la patente de los EE. UU. N.º 3.110.673; 3.251.853; 3.326.801; 3.337.459; 3.405.064; 3.429.674; 3.468.639; y 3.857.791. Se hace referencia a estas patentes por su descripción de condensados de ácido graso/poliamina para su uso en formulaciones de aceite lubricante.
- 10 De manera adecuada, la relación molar del grupo de acilación de un agente de acilación definido anteriormente y el grupo amina reaccionante de dicha amina está en el intervalo de 0,5-5:1, preferiblemente 0,8-2,2:1. En una relación de 1:1, el producto de reacción se denomina mono-PIBSI, y en una proporción de 2:1 se denomina bis-PIBSI y requiere una poliamina como reactivo.
- 15 Los compuestos de nitrógeno acilados preferidos para su uso en la presente invención incluyen: el compuesto formado haciendo reaccionar un anhídrido poliisobutilensuccínico (PIBSA) que tiene un PIB de peso molecular 900 a 1.100, por ejemplo, aproximadamente 1.000 con aminoetil-etanolamina o trietilen-tetramina; y el compuesto formado haciendo reaccionar un PIBSA que tiene un PIB de peso molecular 650 a 850, por ejemplo, aproximadamente 750 con tetraetilen-pentamina. En cada caso, la relación de PIBSA frente a amina es de 1,5:1 a 0,9:1, preferiblemente de 1,2:1 a 1:1. Otros compuestos de nitrógeno acilados preferidos para su uso en la presente invención incluyen: el compuesto formado haciendo reaccionar un anhídrido poliisobutilen-succínico (PIBSA) que tiene un PIB de peso molecular 900 a 1.100, por ejemplo, aproximadamente 1.000 con tetraetilen-pentamina, siendo la relación de PIBSA frente a amina de 2,5:1 a 1,5:1, preferiblemente de 2,2:1 a 1,8:1.
- 20 c) Aminas sustituidas con hidrocarbilo
- 25 Las aminas sustituidas con hidrocarbilo adecuadas para su uso en la presente invención son bien conocidas por los expertos en la técnica y se describen en una serie de patentes. Entre estos se encuentran la pat. de EE. UU. N.º 3.275.554; 3.438.757; 3.454.555; 3.565.804; 3.755.433 y 3.822.209. Estas patentes describen hidrocarbilo-aminas adecuadas para uso en la presente invención que incluyen su procedimiento de preparación.
- 30 d) Aditivos de Mannich
- 35 Los aditivos de Mannich comprenden condensados que contienen nitrógeno de un fenol, aldehído y amina primaria o secundaria.
- Los aditivos de Mannich se pueden preparar haciendo reaccionar simultánea o secuencialmente al menos uno de cada uno de los siguientes: compuesto de hidrógeno activo, por ejemplo, un fenol sustituido con hidrocarburo (p. ej., un alquilfenol en donde el grupo alquilo tiene al menos un promedio de aproximadamente 8 a 200, preferiblemente al menos 12 hasta aproximadamente 200 átomos de carbono), que tiene al menos un átomo de hidrógeno unido a un carbono aromático, con al menos un aldehído o material que produce aldehído (típicamente formaldehído o un precursor del mismo) y
- 40 Por ello, los aditivos de Mannich son el producto de una reacción de Mannich entre:
- (a1) un aldehído;
- 45 (b1) una amina; y
- (c1) un fenol opcionalmente sustituido.
- Estos compuestos pueden denominarse en lo sucesivo "los aditivos de Mannich". Por ello, en algunas realizaciones preferidas, la presente invención proporciona una composición de gasolina que comprende un aditivo (i) de sal o sales de amonio cuaternario y un aditivo de Mannich.
- 50 Se puede usar cualquier aldehído como componente aldehído (a1) del aditivo de Mannich. Preferiblemente, el componente aldehído (a1) es un aldehído alifático. Preferiblemente, el aldehído tiene 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, el aldehído es formaldehído.
- El componente amina (b1) puede ser al menos un compuesto amino o poliamino que tiene al menos un grupo NH.

Los compuestos amino incluyen monoaminas primarias o secundarias que tienen sustituyentes hidrocarbonados de 1 a 30 átomos de carbono o sustituyentes hidrocarbonados sustituidos con hidroxilo de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono.

En una realización preferida, el componente amina (b1) es una poliamina.

- 5 Las poliaminas se pueden seleccionar de cualquier compuesto que incluya dos o más grupos amina. Preferiblemente, la poliamina es una (poli)alquilen-poliamina (con lo que se entiende una alquilen-poliamina o una polialquilen-poliamina; incluyendo en cada caso una diamina, dentro del significado de "poliamina"). Preferiblemente, la poliamina es una (poli)alquilen-poliamina en la que el componente alquilen tiene 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, lo más preferiblemente 2 a 3 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, la poliamina es una (poli)etilen-poliamina (es decir, una etilen-poliamina o una polietilen-poliamina).
- 10

Preferiblemente, la poliamina tiene 2 a 15 átomos de nitrógeno, preferiblemente 2 a 10 átomos de nitrógeno, más preferiblemente 2 a 8 átomos de nitrógeno.

- 15 Preferiblemente, el componente poliamina (b1) incluye el resto  $R^1R^2NCHR^3CHR^4NR^5R^6$  en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  se selecciona independientemente de hidrógeno, y un sustituyente alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido.

Así, los reactivos poliamina usados para preparar los productos de reacción de Mannich de la presente invención incluyen preferiblemente un resto de etilendiamina opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, al menos uno de  $R^1$  y  $R^2$  es hidrógeno. Preferiblemente, tanto  $R^1$  como  $R^2$  son hidrógeno.

Preferiblemente, al menos dos de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son hidrógeno.

- 20 Preferiblemente, al menos uno de  $R^3$  y  $R^4$  es hidrógeno. En algunas realizaciones preferidas, cada uno de  $R^3$  y  $R^4$  es hidrógeno. En algunas realizaciones,  $R^3$  es hidrógeno y  $R^4$  es alquilo, por ejemplo, alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , especialmente metilo.

Preferiblemente, al menos uno de  $R^5$  y  $R^6$  es un sustituyente alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido.

- 25 En realizaciones en las que al menos uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  no es hidrógeno, cada uno se selecciona independientemente de un resto alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno y un resto alquilo C(1-6) opcionalmente sustituido.

- 30 En compuestos particularmente preferidos, cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  es hidrógeno y  $R^6$  es un sustituyente alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente,  $R^6$  es un resto alquilo C(1-6) opcionalmente sustituido.

Tal resto alquilo puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados de hidroxilo, amino (especialmente amino no sustituido; -NH-, -NH<sub>2</sub>), sulfo, sulfoxi, alcoxi C(1-4), nitro, halo (especialmente cloro o flúor) y mercapto.

- 35 Puede haber uno o más heteroátomos incorporados en la cadena de alquilo, por ejemplo, O, N o S, para proporcionar un éter, amina o tioéter.

Los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  o  $R^6$  especialmente preferidos son hidroxi-(alquilo C(1-4)) y amino-(alquilo C(1-4)), especialmente HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

Adecuadamente, la poliamina incluye solo funcionalidades amina, o funcionalidades amina y alcohol.

- 40 La poliamina puede seleccionarse, por ejemplo, entre etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, propan-1,2-diamina, 2(2-aminoetilamino)etanol y N,N-bis(2-aminoetil)etilendiamina (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). Lo más preferiblemente, la poliamina comprende tetraetilenpentamina o etilendiamina.

- 45 Las fuentes de poliaminas disponibles comercialmente contienen típicamente mezclas de isómeros y/u oligómeros, y los productos preparados a partir de estas mezclas comercialmente disponibles están dentro del ámbito de la presente invención.

Las poliaminas utilizadas para formar los aditivos de Mannich de la presente invención pueden ser de cadena lineal o ramificada, y pueden incluir estructuras cíclicas.

En realizaciones preferidas, los aditivos de Mannich de la presente invención son de peso molecular relativamente bajo.

- 50 Preferiblemente, las moléculas del producto aditivo de Mannich tienen un peso molecular medio numérico de menos

de 10.000, preferiblemente menos de 7.500, preferiblemente menos de 2.000, más preferiblemente menos de 1.500.

El componente de fenol opcionalmente sustituido (c1) puede estar sustituido con 0 a 4 grupos en el anillo aromático (además del OH del fenol). Por ejemplo, puede ser un fenol tri- o di-sustituido. Lo más preferiblemente, el componente (c1) es un fenol monosustituido. La sustitución puede ser en la posición o posiciones orto y/o meta y/o para.

5

Cada resto fenol puede estar sustituido en orto, meta o para con el resto aldehído/amina. Los compuestos en los que el resto aldehído está sustituido en orto o para se forman más habitualmente. Pueden producirse mezclas de compuestos. En realizaciones preferidas, el fenol de partida está sustituido en para y, por ello, se produce el producto sustituido en orto.

10 El fenol puede estar sustituido con cualquier grupo normal, por ejemplo, uno o más de un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo nitrilo, un ácido carboxílico, un éster, un éter, un grupo alcoxi, un grupo halo, un grupo hidroxilo adicional, un grupo mercapto, un grupo mercaptoalquilo, un grupo sulfoxialquilo, un grupo sulfoxi, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo amino, sustituido o no sustituido, o un grupo nitro.

15 Preferiblemente, el fenol porta uno o más sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. El sustituyente alquilo puede estar opcionalmente sustituido con, por ejemplo, restos hidroxilo, halo (especialmente cloro y flúor), alcoxi, alquilo, mercapto, sulfoxialquilo, arilo o amino. Preferiblemente, el grupo alquilo consiste esencialmente en átomos de carbono e hidrógeno. El fenol sustituido puede incluir un resto alqueno o alquino que incluye uno o más enlaces dobles y/o triples. Más preferiblemente, el componente (c1) es un grupo fenol sustituido con alquilo en el que la cadena de alquilo está saturada. La cadena de alquilo puede ser lineal o ramificada.

20 Preferiblemente, el componente (c1) es un monoalquilfenol, especialmente un monoalquilfenol sustituido en para.

Preferentemente, el componente (c1) comprende un fenol sustituido con alquilo en el que el fenol porta una o más cadenas alquílicas que tienen un total de menos de 28 átomos de carbono, preferiblemente menos de 24 átomos de carbono, más preferiblemente menos de 20 átomos de carbono, preferiblemente menos de 18 átomos de carbono, preferiblemente menos de 16 átomos de carbono y lo más preferiblemente menos de 14 átomos de carbono.

25 Preferiblemente, el sustituyente o cada sustituyente alquilo del componente (c1) tiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 18, más preferiblemente 8 a 16, especialmente 10 a 14 átomos de carbono. En una realización particularmente preferida, el componente (c1) es un fenol que tiene un sustituyente alquilo C12.

30 Preferiblemente, el sustituyente o cada sustituyente del componente fenol (c1) tiene un peso molecular de menos de 400, preferiblemente menos de 350, preferiblemente menos de 300, más preferiblemente menos de 250 y lo más preferiblemente menos de 200. El sustituyente o cada sustituyente de componente fenol (c) puede tener adecuadamente un peso molecular de 100 a 250, por ejemplo, de 150 a 200.

35 Las moléculas del componente (c1) tienen preferiblemente un peso molecular medio de menos de 1.800, preferiblemente menos de 800, preferiblemente menos de 500, más preferiblemente menos de 450, preferiblemente menos de 400, preferiblemente menos de 350, más preferiblemente menos de 325, preferiblemente menos de 300 y lo más preferiblemente menos de 275.

Los componentes (a1), (b1) y (c1) pueden comprender cada uno una mezcla de compuestos y/o una mezcla de isómeros.

El aditivo de Mannich es preferiblemente el producto de reacción obtenido haciendo reaccionar los componentes (a1), (b1) y (c1) en una relación molar de 5:1:5 a 0,1:1:0,1, más preferiblemente de 3:1:3 a 0,5:1:0,5.

40 Para formar el aditivo de Mannich de la presente invención, los componentes (a1) y (b1) se hacen reaccionar preferiblemente en una relación molar de 6:1 a 1:4 (aldehído:poliamina), preferiblemente de 4:1 a 1:2, más preferiblemente de 3:1 a 1:1.

45 Para formar un aditivo de Mannich preferido de la presente invención, la relación molar de componente (a1) frente a componente (c1) (aldehído:fenol) en la mezcla de reacción es preferiblemente de 5:1 a 1:4, preferiblemente de 3:1 a 1:2, por ejemplo, de 1,5:1 a 1:1,1.

Algunos compuestos preferidos utilizados en la presente invención se forman típicamente haciendo reaccionar los componentes (a1), (b1) y (c1) en una relación molar de 2 partes (a1) a 1 parte (b1)  $\pm$  0,2 partes (b1), a 2 partes (c1)  $\pm$  0,4 partes (c1); preferiblemente aproximadamente 2:1:2 (a1 : b1 : c1).

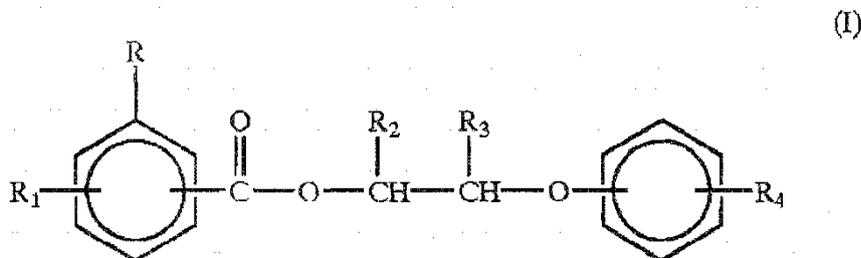
50 Algunos compuestos preferidos utilizados en la presente invención se forman típicamente haciendo reaccionar los componentes (a1), (b1) y (c1) en una relación molar de 2 partes (a1) a 1 parte (b1)  $\pm$  0,2 partes (b1), a 1,5 partes (c1)  $\pm$  0,3 partes (c1); preferiblemente aproximadamente 2:1:1,5 (a1 : b1 : c1).

Las velocidades de tratamiento adecuadas del aditivo (i) de la sal o sales de amonio cuaternario y cuando está presente el aditivo de Mannich dependerán del rendimiento deseado y del tipo de motor en el que se usen. Por

ejemplo, se pueden necesitar diferentes niveles de aditivo para alcanzar diferentes niveles de rendimiento.

e) ésteres aromáticos de un polialquilfenoxialcanol

El componente éster aromático que puede emplearse en la composición de aditivo es un éster aromático de un polialquilfenoxialcanol y tiene la siguiente fórmula general:



5

o su sal o sus sales solubles en el combustible en donde R es hidroxilo, nitro o  $-(\text{CH}_2)_x\text{-NR}_5\text{R}_6$ , en donde  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$  son independientemente hidrógeno o alquilo inferior que tiene 1 a 6 átomos de carbono y x es 0 o 1;

$\text{R}_1$  es hidrógeno, hidroxilo, nitro o  $-\text{NR}_7\text{R}_8$  en donde  $\text{R}_7$  y  $\text{R}_8$  son independientemente hidrógeno o alquilo inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

10  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son independientemente hidrógeno o alquilo inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y

$\text{R}_4$  es un grupo polialquilo que tiene un peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente 450 a 5.000.

Los compuestos de éster aromático preferidos empleados en la presente invención son aquellos en los que R es nitro, amino, N-alquilamino o  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  (aminometilo). Más preferiblemente, R es un grupo nitro, amino o  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Lo más preferiblemente, R es un grupo amino o  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ , especialmente amino. Preferiblemente,  $\text{R}_1$  es hidrógeno, hidroxilo, nitro o amino. Más preferiblemente,  $\text{R}_1$  es hidrógeno o hidroxilo. Lo más preferiblemente,  $\text{R}_1$  es hidrógeno. Preferiblemente,  $\text{R}_4$  es un grupo polialquilo que tiene un peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente 500 a 3.000, más preferiblemente de aproximadamente 700 a 3.000, y lo más preferiblemente de aproximadamente 900 a 2.500. Preferiblemente, el compuesto tiene una combinación de sustituyentes preferidos.

15

Preferiblemente, uno de  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  es hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, y el otro es hidrógeno. Más preferiblemente, uno de  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  es hidrógeno, metilo o etilo, y el otro es hidrógeno. Lo más preferiblemente,  $\text{R}_2$  es hidrógeno, metilo o etilo, y  $\text{R}_3$  es hidrógeno.

20

Cuando R y/o  $\text{R}_1$  es un grupo N-alquilamino, el grupo alquilo del resto N-alquilamino contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, el N-alquilamino es N-metilamino o N-etilamino.

De forma similar, cuando R y/o  $\text{R}_1$  es un grupo N,N-dialquilamino, cada grupo alquilo del resto N,N-dialquilamino contiene preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, cada grupo alquilo es metilo o etilo. Por ejemplo, los grupos N,N-dialquilamino particularmente preferidos son los grupos N,N-dimetilamino, N-etil-N-metilamino y N,N-dietilamino.

25

Un grupo adicional preferido de compuestos son aquellos en donde R es amino, nitro o  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  y  $\text{R}_1$  es hidrógeno o hidroxilo. Un grupo particularmente preferido de compuestos son aquellos en donde R es amino,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son hidrógeno, y  $\text{R}_4$  es un grupo polialquilo derivado de poliisobuteno.

30

Se prefiere que el sustituyente R esté situado en meta o, más preferiblemente, en la posición para del resto de ácido benzoico, es decir, para o meta con relación al grupo carbonilo. Cuando  $\text{R}_1$  es un sustituyente distinto de hidrógeno, se prefiere particularmente que este grupo  $\text{R}_1$  esté en una posición meta o para en relación con el grupo carbonilo y en una posición orto con respecto al sustituyente R. Además, en general, cuando  $\text{R}_1$  es distinto de hidrógeno, se prefiere que uno de R o  $\text{R}_1$  esté situado en para con relación al grupo carbonilo y el otro se encuentre en meta con relación al grupo carbonilo. De forma similar, se prefiere que el sustituyente  $\text{R}_4$  en el otro anillo de fenilo esté situado en para o en meta, más preferiblemente en para, con respecto al grupo de enlace éter.

35

Los ésteres aromáticos e) tendrán generalmente un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 3.500, preferiblemente de aproximadamente 700 a aproximadamente 2.500.

40

La sal o sales solubles en combustible de los compuestos e) se pueden preparar fácilmente para aquellos compuestos que contienen un grupo amino o amino sustituido y dichas sal o sales se consideran útiles para impedir o controlar los depósitos en el motor. Sal o sales adecuadas incluyen, por ejemplo, las obtenidas protonando el resto amino con un ácido orgánico fuerte, tal como un ácido alquil-sulfónico o aril-sulfónico. La sal o sales preferidas se derivan de ácido toluensulfónico y ácido metansulfónico.

Cuando el sustituyente R o R<sub>1</sub> es un grupo hidroxilo, se pueden obtener sal o sales adecuadas por desprotonación del grupo hidroxilo con una base. Dicha sal o sales incluyen sal o sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, sal o sales de amonio y de amonio sustituido. La sal o sales preferidas de compuestos sustituidos con hidroxilo incluyen sal o sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio sustituido.

5 Las composiciones de combustibles de la invención, además de la sal o sales de amonio cuaternario y gasolina, y los otros componentes a) - e) descritos anteriormente cuando están presentes, pueden contener materias primas sin reaccionar y otros productos de reacción y cualquiera de los otros aditivos convencionalmente agregados a la gasolina como, por ejemplo, otros detergentes, dispersantes, antioxidantes, agentes anticongelantes, desactivadores de metales, aditivos de lubricidad, modificadores de fricción, eliminadores de la turbidez, inhibidores de corrosión, colorantes, marcadores, mejoradores del octanaje, aditivos anti-recesión del asiento de las válvulas, estabilizadores, 10 desesulsionantes, antiespumantes, enmascaradores de olores, mejoradores de la conductividad, mejoradores de la combustión, etc.

De forma adecuada, el aditivo de sal o sales de amonio cuaternario está presente en la composición de gasolina en una cantidad de menos de 10.000 ppm, preferiblemente menos de 1.000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, 15 preferiblemente menos de 350 ppm y preferiblemente menos de 250 ppm.

De forma adecuada, el aceite portador a), cuando se usa, está presente en la composición de gasolina en una cantidad de menos de 10.000 ppm, 1.000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 350 ppm y preferiblemente menos de 250 ppm.

De forma adecuada, el aditivo de Mannich d), cuando se usa, está presente en la composición de gasolina en una cantidad de menos de 10.000 ppm, 1.000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 350 ppm y preferiblemente menos de 250 ppm. 20

Preferiblemente, la composición proporciona en base peso, de 10 a 500 ppm de sal o sales de amonio cuaternario (i) y, cuando está presente, de 30 a 500 ppm de aceite portador (a).

El compuesto o compuestos (i) y, cuando están presentes, (ii) se pueden agregar por separado o se pueden agregar como un único paquete. Todas las referencias para tratar las velocidades y las proporciones de los compuestos del presente documento se aplican a los compuestos aditivos, ya sean agregados por separado o cuando se agregan como un paquete. 25

#### Composición de aditivos

Preferiblemente el compuesto o los compuestos (i) y (ii) (cuando (ii) está presente) y preferiblemente también cualquiera de los compuestos adicionales de aditivos para combustible presente para otros fines, se proporciona como una composición de aditivo, en un paquete detergente común. 30

La sal o sales de amonio cuaternario (i) pueden estar presentes en un paquete de aditivos en una cantidad que proporcione las propiedades de manipulación y/o propiedades funcionales necesarias y/o requeridas, en uso. Normalmente, la sal o sales de amonio cuaternario (i) (incluidas las materias primas sin reaccionar, otros productos de reacción y el disolvente de producción) están presentes en una cantidad de 10 a 60 % en peso, preferiblemente 30 a 60 % en peso, basado en la composición total de aditivos. Normalmente, la sal o sales de amonio cuaternario (i) (excluyendo las materias primas sin reaccionar, otros productos de reacción y el disolvente de producción) están presentes en una cantidad de 1 a 36 % en peso, preferiblemente 5 a 36 % en peso, más preferiblemente 9 a 36 %, basado en la composición total de aditivos. 35

El aceite portador a) cuando está presente puede estar presente en una cantidad de 2 a 40 % en peso, basado en la composición total de aditivos. 40

En un aspecto preferido, la composición de aditivos que puede usarse en la presente invención comprende además un disolvente. El disolvente puede ser un disolvente hidrocarburo que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 66 a 320 °C. Disolventes adecuados incluyen xileno, tolueno, *white spirit* (trementina mineral), mezclas de disolventes aromáticos de ebullición en el intervalo de 180 °C a 270 °C 45

Si está presente, la cantidad de disolvente a incorporar dependerá de la viscosidad final deseada de la composición de aditivos. Típicamente, el disolvente estará presente en una cantidad de 20 a 70 % de la composición final de aditivos en base peso.

En un aspecto preferido, una composición de aditivos útil en la presente invención comprende un disolvente y un co-disolvente. El co-disolvente puede estar presente típicamente en una cantidad de 1-10 %, preferiblemente 1-2 % en peso. Los co-disolventes adecuados incluyen alcoholes alifáticos (tales como CAS no 66455-17-2). 50

Las composiciones de aditivos útiles en la presente invención pueden contener una serie de ingredientes minoritarios, a menudo añadidos para cumplir requisitos específicos del cliente. Entre estos se encuentran los eliminadores de turbidez, habitualmente una resina de fenol-formaldehído alcoxilada, añadida para minimizar la

interacción con el agua y evitar una apariencia turbia o nebulosa de la composición del combustible, y un inhibidor de la corrosión, habitualmente del tipo que comprende una mezcla de uno o más ácidos grasos y/o aminas. Uno o ambos pueden estar presentes en las composiciones de aditivos útiles en la presente invención en cantidades que varían de 0,1 a 5 %, o de 1 a 3 % cada una, basado en el peso total de la composición de aditivos.

- 5 Otros ingredientes minoritarios que se pueden agregar incluyen antioxidantes, agentes anti-congelación, desactivadores de metales, aditivos de lubricidad, modificadores de fricción, eliminadores de la turbidez, inhibidores de la corrosión, colorantes, marcadores, mejoradores del octanaje, aditivos anti-recesión del asiento de válvula, estabilizadores, desemulsionantes, antiespumantes, enmascaradores de olores, mejoradores de la conductividad y mejoradores de la combustión. Estos se pueden agregar en cantidades según la práctica convencional,
- 10 normalmente en el intervalo de 0,001 %, hasta 2 o 3 %, en peso, basado en el peso total de la composición de combustible.

En términos generales, la cantidad total de tales ingredientes funcionales minoritarios en la composición de aditivos no excederá de aproximadamente 10 % en peso, más normalmente no excederá de aproximadamente 5 % en peso basado en el peso total de la composición de aditivo.

- 15 Dichos ingredientes adicionales podrían en principio añadirse por separado al compuesto o a los compuestos (i), pero se prefiere, por razones de comodidad y consistencia de la dosificación, agregarlos con el compuesto o los compuestos (i) y, cuando estén presentes, con los compuestos (ii) - en una composición de aditivos común.

- Preferiblemente, el compuesto o compuestos (i) y (ii) (cuando están presentes) están presentes en el combustible en el depósito de almacenamiento de combustible que suministra al motor. Aunque podrían mezclarse con el
- 20 combustible en el depósito de almacenamiento, preferiblemente están presentes en el combustible a granel que se bombea al depósito de almacenamiento.

- Además, se describe el uso de una composición de gasolina que comprende (i) una o más sales de amonio cuaternario como se define en el primer aspecto y, opcionalmente, de (ii) uno o más componentes adicionales seleccionados de a) - e) descritos anteriormente; en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por
- 25 chispa para proporcionar, además de dicha mejora en el rendimiento por el control de los depósitos, uno o más de:

- ahorro de combustible mejorado
  - reducido mantenimiento
  - revisión o reemplazo de los inyectores con menor frecuencia
  - maniobrabilidad mejorada
- 30
- potencia mejorada
  - aceleración mejorada

En cualquier definición dada en esta memoria descriptiva para concentraciones o relaciones de componentes, se toma la cantidad total de componentes dados; por ejemplo, la cantidad total de sales de amonio cuaternario (i) o la cantidad total de aceites portadores (a).

- 35 La presente invención se describirá ahora solo a modo de ejemplo.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

El aditivo A, producto de reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y un compuesto de fórmula (B1) se preparó de la siguiente manera:

- 40 Se cargaron 523,88 g (0,425 moles) de PIBSA (preparado a partir de PIB de P.M. 1.000 y anhídrido maleico) y 373,02 g de Caromax 20 en un recipiente de 1 litro. La mezcla se agitó y se calentó, en atmósfera de nitrógeno a 50 °C. Se añadieron 43,69 g (0,425 moles) de DMAPA y la mezcla se calentó a 160 °C durante 5 horas, con la eliminación simultánea de agua usando un aparato Dean-Stark. Se creyó que el aditivo A era aproximadamente un 60 % de material activo y un 40 % de disolvente.

- 45 [Nota: PIB en el presente documento significa poliisobuteno; PIBSA significa anhídrido succínico sustituido con poliisobutenilo; DMAPA significa dimetilaminopropilamina]

#### Ejemplo 2

El aditivo B, un aditivo que comprende un aditivo de sal o sales de amonio cuaternario de la presente invención se preparó de la siguiente manera:

Se mezclaron 588,24 g (0,266 moles) de Aditivo A con 40,66 g (0,266 moles) de salicilato de metilo en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó y se calentó a 160 °C durante 16 horas.

5 La mezcla de producto de esta reacción se usó sin procesamiento adicional como aditivo B y contenía el aditivo de sal o sales de amonio cuaternario de la presente invención, junto con cualquier materia prima sin reaccionar, otros productos de reacción y disolvente. El contenido de disolvente del Aditivo B era de aproximadamente el 35 %.

Ejemplo 3

Se prepararon composiciones de gasolina que comprendían los aditivos enumerados en la Tabla 2, se añadieron a alícuotas extraídas de un lote común de combustible de referencia DF12.

10 El aditivo C es un compuesto de aceite portador a), concretamente un poliéter lineal de un alcohol lineal C13 con 13 unidades PO.

La siguiente Tabla 1 muestra la especificación del combustible de referencia DF12.

Table 1

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Procedimiento
RON	-	99,2	95,0	-	EN 25164
NOM	-	88,9	85,0	-	EN 25163
Densidad a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	739,9	720,0	775,0	EN ISO 12185
Presión de vapor, DVPE	kPa	59,4	60,0	90,0	EN 13016-1
IBP de la destilación	°C	32,4	-	-	EN ISO 3405
Dest. a 70 °C	% v/v	27,1	22,0	50,0	EN ISO 3405
Dest. a 100 °C	% v/v	44,9	46,0	71,0	EN ISO 3405
Dest. a 150 °C	% v/v	85,0	75,0	-	EN ISO 3405
FBP de la destilación	°C	197,8	-	210,0	EN ISO 3405
Residuo de la destilación	% v/v	1,0	-	2,0	EN ISO 3405
Benceno	% v/v	0,3	-	5,0	EN 236
Oxigenados	-	-	-	-	ASTM D 4815
Metanol	% v/v	< 0,1	-	3,0	
Etanol	% v/v	< 0,1	-	5,0	
TBA	% v/v	< 0,1	-	7,0	
i-propanol	% v/v	< 0,1	-	10,0	
i-butanol	% v/v	< 0,1	-	7,0	
MTBE	% v/v	< 0,1	-	15,0	
Oxigenados totales	% v/v	< 0,1	-		

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Procedimiento
Contenido de oxígeno	% m/m	< 0,1	-	2,7	
FIA	-	-	-		ASTM D 1319
Aromáticos	% v/v	31,2	-	42,0	
Olefinas	% v/v	6,2	-	18,0	
Saturados	% v/v	62,2	-	-	
Contenido de azufre	mg/kg	19	-		EN 24260
Contenido de plomo	mg/l	< 5	-	5	EN 237
Estabilidad a la oxidación	min.	> 1.200	360	-	EN ISO 7536
Gomas no lavadas	mg/100ml	2,0	-	-	EN ISO 6246
Gomas lavadas con disolvente	mg/100ml	0,2	-	5	EN ISO 6246
Contenido de hidrógeno	% m/m	13,38	-	-	ASTM D 3343
Contenido de carbono	% m/m	86,62	-	-	ASTM D 3343
Relación Carbono/Hidrógeno		6,47:1	-	-	ASTM D 3343
Relación Hidrógeno/Carbono		0,155:1	-	-	ASTM D 3343
Potencia calorífica neta	MJ/kg	42,923	-	-	ASTM D 3338
Potencia calorífica neta	Btu/lb	18.450	-	-	ASTM D 3338

## Ejemplo 4

Las composiciones de combustible 1 a 3 enumeradas en la tabla 1 se probaron según el Procedimiento del Ensayo de Depósitos en las Válvulas de Admisión CEC F-05-93.

- 5 Este procedimiento de ensayo está diseñado para evaluar la propensión de las formulaciones de gasolina o de aditivos de gasolina para evitar depósitos en las válvulas de admisión en motores de inyección de combustible.

10 El motor es un motor de inyección de combustible, mecánica/electrónica, de cuatro cilindros en línea, con árbol de levas en cabeza, de cuatro tiempos de 2,3 litros. Después del rodaje (solo de motor nuevo) y la comprobación, el motor se hace funcionar durante un período de 60 horas en condiciones cíclicas, simulando las operaciones de parada y arranque, con las válvulas de entrada vinculadas para evitar la rotación. Se determina la capacidad de una gasolina o formulación de gasolina para influir en la formación de depósitos en las válvulas de entrada. Los resultados se expresan mediante el peso de los depósitos acumulados durante el ensayo en las válvulas de admisión y en términos de calificaciones de mérito de los depósitos basadas en una escala desde

4,5 (depósitos en las válvulas de admisión extremadamente grandes) a

- 15 10 (válvula de entrada limpia).

Los resultados se presentan como media de las 4 válvulas.

Los detalles completos del procedimiento de ensayo CEC F-05-93 se pueden obtener del CEC (Consejo Europeo Coordinador para el Desarrollo de Ensayos de Rendimiento de Combustibles, Lubricantes y Otros Fluidos, con

domicilio social en Bruselas, Bélgica).

Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2

Table 2

Composición	Aditivo B (mg/litro)	Aditivo C (mg/litro)	Peso de la Válvula (mg/válvula)	Calificación de la válvula
Combustible base	-	-	358,4	
1	500		0,8	9,96
2	250	150	65,2	9,51
3	167		291	8,73
4	250		185,4	9,90

- 5 Las cantidades indicadas anteriormente se refieren a los productos de reacción de los Ejemplos 2 y 3 como tales que incluyen disolventes (cuando están presentes).

#### Ejemplo 5

Se preparó una segunda muestra de aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, el Aditivo D.

- 10 El aditivo D se preparó de manera similar a los aditivos descritos anteriormente, usando las siguientes materias primas: PIB de P.M. 1.000 (45,4 partes en peso), anhídrido maleico (4,2 partes en peso), DMAPA (4,2 partes en peso), disolvente (39,9 partes en peso), salicilato de metilo (6,3 partes en peso). El producto final contenía aproximadamente 40 % de disolvente.

#### Ejemplo 6

- 15 El aditivo E era una amina sustituida con hidrocarbilo que comprende aproximadamente un 45 % en peso de una poliisobutenamina que tiene un peso molecular de 1.000 y aproximadamente un 55 % en peso de disolvente. El aditivo E era un producto comercialmente disponible vendido con el nombre comercial de Kerocom PIBA.

#### Ejemplo 7

El aditivo F se preparó de la siguiente manera.

- 20 Se agitó PIBSA (4.712 g), derivado de PIB muy reactivo de P.M. 1.000, agitado con disolvente aromático (Caromax 20, 3.337 g) en un reactor con camisa de aceite de 10 litros equipado con un agitador superior de hélice, termómetro y trampa Dean & Stark. Una mezcla de polietilen-poliamina de composición media similar a tetraetilen-pentamina (363,2 g, 1,92 mol) se añadió en una alícuota con agitación continua a 50 °C. Se observó una inmediata exotermia. La mezcla de reacción se calentó a 160 °C durante tres horas mientras se eliminaba el agua mediante una trampa de Dean & Stark. Se obtuvieron 8.343 g de un producto líquido marrón claro. Se encontró que el aditivo F contenía  
25 un 60 % de compuestos no volátiles y un 40 % de disolvente.

#### Ejemplo 8a

El aditivo G se preparó de la siguiente manera:

- 30 El fenol alquilado con PIB de P.M. 1.000 (356,3 g, 0,332 moles) y Caromax 20 (185,7 g) se cargaron en un reactor y se mezclaron con agitación constante a temperatura ambiente por debajo de 30 °C con una purga de nitrógeno. Luego se cargó etilendiamina (19,6 g, 0,326 moles) en el reactor. La mezcla se calentó a una temperatura de 95 °C. Formalina (26,7 g, 0,326 moles, 36,6 % en peso de formaldehído en agua y metanol) se cargó en el reactor durante  
35 1 hora a 95-100 °C. Se observó una leve exotermia. Después de la adición, la mezcla se mantuvo a 95 °C durante 1 hora. La mezcla de reacción se calentó a reflujo. La mezcla azeotrópica de agua y disolvente se eliminó de forma continua durante un período con una duración de 2 horas. La temperatura se incrementó según se requirió para mantener la eliminación de agua, luego la mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta 150 °C. El producto disuelto en Caromax 20 se obtuvo como una solución de color ámbar claro (561,9 g). Se encontró que el aditivo G contenía un 65 % de compuestos no volátiles y un 35 % de disolvente.

## Ejemplo 8b

5 El aditivo J es un compuesto de aceite portador, concretamente, una polioxialquilen-amina sustituida con hidrocarbilo que comprende aproximadamente un 53 % de compuestos no volátiles y un 47 % de disolvente. Esta polieteramina era un producto comercial obtenido bajo el nombre comercial Ultrazol y comprendía una cadena principal de polipropilen-glicol rematada en el extremo con un sustituyente éter C12-C15 y un sustituyente 3-aminopropilo.

## Ejemplo 9

Se prepararon composiciones de gasolina que comprendían los aditivos enumerados en la Tabla 4, añadidos a alícuotas, todas extraídas de un lote común de combustible de referencia DF12.

10 El aditivo H es un compuesto de aceite portador a), concretamente, un poliéter de alcohol C10 lineal con 24 unidades PO. El aditivo H no contenía ningún disolvente.

La siguiente Tabla 3 muestra la especificación para el combustible de referencia DF12.

Tabla 3

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Procedimiento
NOR	-	96,6	95,0	-	EN ISO 5164
MON	-	86,9	85,0	-	EN ISO 5163
Densidad a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	733,6	720,0	775,0	EN ISO 12185
DVPE	kPa	86,3	60,0	90,0	EN 13016-1
IBP de la Destilación	°C	28,4	-	-	EN ISO 3405
Dest. a 70°C	% vol.	33,2	22,0	50,0	EN ISO 3405
Dest. a 100°C	% vol.	52,6	46,0	71,0	EN ISO 3405
Dest. a 150°C	% vol.	93,5	75,0	-	EN ISO 3405
FBP de la destilación	°C	182,4	-	210,0	EN ISO 3405
Residuo de la destilación	% vol.	1,0	-	2,0	EN ISO 3405
Olefinas	% vol.	7,5	-	18,0	EN ISO 22854
Aromáticos	% vol.	32,1	-	42,0	EN ISO 22854
Saturados	% vol.	59,5	-	-	EN ISO 22854
Benceno	% vol.	0,75	-	5,00	EN ISO 22854
Metanol	% vol.	< 0,1	-	3,00	EN ISO 22854
Etanol	% vol.	0,90	-	1,00	EN ISO 22854
iso-propanol	% vol.	< 0,1	-	10,00	EN ISO 22854
iso-butanol	% vol.	< 0,1	-	7,00	EN ISO 22854
TBA	% vol.	< 0,1	-	7,00	EN ISO 22854

ES 2 661 232 T3

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Procedimiento
MTBE	% vol.	< 0,1	-	15,00	EN ISO 22854
Oxigenados	% vol.	0,9	-	-	EN ISO 22854
Contenido de oxígeno	% en peso	0,3	-	2,7	EN ISO 22854
Azufre	mg/kg	5,8	-	-	EN ISO 20846
Plomo	mg/l	< 2,5	-	5,0	EN 237
Estabilidad a la oxidación	min	> 1.200	360	-	EN ISO 7536
Gomas no lavadas	mg/100ml	5	-	-	EN ISO 6246
Gomas lavadas con disolvente	mg/100ml	3	-	5	EN ISO 6246
Hidrógeno	% en peso	13,3	-	-	ASTM D 3343
Carbono	% en peso	86,35	-	-	ASTM D 3343
Relación Carbono/Hidrógeno	-	6,49	-	-	ASTM D 3343
Relación Hidrógeno/Carbono	-	0,154	-	-	ASTM D 3343
Potencia calorífica neta	MJ/kg	42.678	-	-	ASTM D 3338
Potencia calorífica neta	Btu/lb	18.347	-	-	ASTM D 3338

Ejemplo 10

Las composiciones de combustible enumeradas en la Tabla 4 se ensayaron según el Procedimiento de Ensayo CEC F-05-93 de Depósitos en la Válvula de Admisión al que se hace referencia en el Ejemplo 4.

5

Tabla 4

Composición	Aditivo D (mg/litro)	Aditivo E (mg/litro)	Aditivo F (mg/litro)	Aditivo G (mg/litro)	Aditivo H (mg/litro)	Aditivo J (mg/litro)	Peso de la válvula (mg/válvula)	Calificación de la válvula
Combustible DF12	-	-	-	-	-	-	714,8	7,0
5	150	-	-	-	150	-	95,9	9,2
6	75	75	-	-	150	-	30,4	9,5
7	75	-	75	-	150	-	170,6	8,9
8a	75	-	-	75	150	-	22,1	9,8

Composición	Aditivo D (mg/litro)	Aditivo E (mg/litro)	Aditivo F (mg/litro)	Aditivo G (mg/litro)	Aditivo H (mg/litro)	Aditivo J (mg/litro)	Peso de la válvula (mg/válvula)	Calificación de la válvula
8b	75	-	-	-	-	225	0,4	9,95

En cada caso, la concentración de aditivo se mide en mg/litro de material no volátil.

#### Ejemplo 11

El aditivo I, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

- 5 Se calentaron a 90 °C 33,9 kg (27,3 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tenía un PIB de peso molecular 1.000. Se añadieron 2,79 kg (27,3 moles) de dimetilaminopropilamina y la mezcla se agitó entre 90 y 100 °C durante 1 hora. La temperatura se aumentó a 140 °C durante 3 horas con eliminación simultánea de agua. Se añadieron 25 kg de 2-etil-hexanol, seguido de 4,15 kg de salicilato de metilo (27,3 moles) y la mezcla se mantuvo a 140 °C durante 9,5 horas.
- 10 Se encontró que el aditivo I contenía aproximadamente 61 % de material no volátil y 39 % de disolvente.

#### Ejemplo 12

El aditivo K, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera.

- 15 Se mezclaron 45,68 g (0,0375 moles) de Aditivo A con 15 g (0,127 moles) de oxalato de dimetilo y 0,95 g de ácido octanoico. La mezcla se calentó a 120 °C durante 4 horas. El exceso de oxalato de dimetilo se eliminó en vacío. Se diluyeron 35,10 g de producto con 23,51 g de Caromax 20.

#### Ejemplo 13

El aditivo L, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

- 20 Se mezclaron 315,9 g (0,247 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 1.000 con 66,45 g (0,499 moles) de 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol y 104,38 g de Caromax 20. La mezcla se calentó a 200 °C con eliminación de agua. El disolvente se eliminó en vacío. Se hicieron reaccionar 288,27 g (0,191 mol) de este producto con 58,03 g (0,381 moles) de salicilato de metilo a 150 °C durante la noche y luego se añadieron 230,9 g de Caromax 20.

#### Ejemplo 14

El aditivo M, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

- 30 Se calentaron a 90 °C 33,9 kg (27,3 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 1.000. Se añadieron 2,79 kg (27,3 moles) de dimetilaminopropilamina y la mezcla se agitó entre 90 y 100 °C durante 1 hora. La temperatura se aumentó a 140 °C durante 3 horas con eliminación simultánea de agua. Se añadieron 25 kg de 2-etil-hexanol, seguido de 4,15 kg de salicilato de metilo (27,3 moles) y la mezcla se mantuvo a 140 °C durante 9,5 horas.

#### Ejemplo 15

- 35 El aditivo N, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 260 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina usando un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 10. Se añadieron 213,33 g (0,525 moles) de este material a 79,82 (0,525 moles) de salicilato de metilo y la mezcla se calentó a 140 °C durante 24 horas antes de la adición de 177 g de 2-etilhexanol.

#### Ejemplo 16

El aditivo O, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

Un reactor se cargó con 201,13 g (0,169 mol) de Aditivo A, 69,73 g (0,59 mol) de oxalato de dimetilo y 4,0 g de ácido 2-etil-hexanoico. La mezcla se calentó a 120 °C durante 4 horas. El exceso de oxalato de dimetilo se eliminó en vacío y se añadieron 136,4 g de Caromax 20.

Ejemplo 17

- 5 El aditivo P, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención se preparó de la siguiente manera:

Se calentaron, a 80 °C, 251,48 g (0,192 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 1.000 y 151,96 g de tolueno. Se añadieron 35,22 g (0,339 mol) de N,N-dimetil-2-etanolamina y la mezcla se calentó a 140 °C. Se añadieron 4 g de catalizador Amberlyst y la mezcla se hizo reaccionar durante la noche antes de la filtración y la eliminación del disolvente. Se hicieron reaccionar 230,07 g (0,159 mol) de este material con 47,89 g (0,317 mol) de salicilato de metilo a 142 °C durante la noche antes de la adición de 186,02 g de Caromax 20.

Ejemplo 18

El aditivo Q, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

- 15 Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 1.300 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina usando un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 14. Se mezclaron 20,88 g (0,0142 mol) de este material con 2,2 g (0,0144 mol) de salicilato de metilo y 15,4 g de 2-etilhexanol. La mezcla se calentó a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 19

- 20 El aditivo R, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tiene un PIB de peso molecular 2.300 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina usando un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 14. Se mezclaron 23,27 g (0,0094 mol) de este material con 1,43 g (0,0094 mol) de salicilato de metilo y 16,5 g de 2-etilhexanol. La mezcla se calentó a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 20

El aditivo S, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

- 30 Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 750 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina usando un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 14. Se mezclaron 31,1 g (0,034 mol) de este material con 5,2 g (0,034 mol) de salicilato de metilo y 24,2 g de 2-etilhexanol. La mezcla se calentó a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 21

- 35 El aditivo T, un aditivo de la sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

Se calentaron, a 74 °C, 61,71 g (0,0484 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 1.000. Se añadieron 9,032 g (0,0485 mol) de dibutilaminopropilamina y la mezcla se calentó a 135 °C durante 3 horas con eliminación de agua. Se añadieron 7,24 g (0,0476 mol) de salicilato de metilo y la mezcla se hizo reaccionar durante la noche antes de la adición de 51,33 g de Caromax 20.

- 40 Ejemplo 22

El aditivo U, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

Se calentaron, a 140 °C, 157,0 g (0,122 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB de peso molecular 1.000 y 2-etilhexanol (123,3 g). Se añadió salicilato de bencilo (28,0 g, 0,123 mol) y la mezcla se agitó a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 23

El aditivo V, un aditivo de sal de amonio cuaternario que se puede usar en la presente invención se preparó de la siguiente manera:

Se calentaron 18,0 g (0,0138 mol) de Aditivo A y 2-etilhexanol (12,0 g) a 140 °C. Se añadió 2-nitrobenzoato de

## ES 2 661 232 T3

metilo (2,51 g, 0,0139 mol) y la mezcla se agitó a 140 °C durante 12 horas.

### Ejemplo 24

#### Combustible base

- 5 Se preparó un combustible base E5 de 98 NOR mezclando 95 % en volumen de una gasolina de referencia RF-83-A-91/B16 con 5 % en volumen de etanol deshidratado desnaturalizado con ciclohexano. Los datos analíticos para la gasolina de referencia se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 Análisis de RF-83-A-91/B16

Propiedad	Resultado
Densidad a 15 °C	750 kg/m <sup>3</sup>
Presión de vapor Reid	598 mbar
Destilación	
IBP (temperatura de ebullición inicial)	35 °C
10 % de vol.	50 °C
50 % de vol.	105 °C
90 % de vol.	161 °C
FBP (temperatura de ebullición final)	207 °C
Composición	
Saturados	49,8 % en vol.
Olefinas	12,5 % en vol.
Aromáticos	37,7 % en vol.
Azufre	7 mg/kg
Plomo	< 0,001 g/l <sup>o</sup> )
NOR	97,1
NOM	86,2

NOR = Número de Octano Research

- 10 NOM = Número de Octano Motor

#### Combustible del ensayo

Se preparó un combustible de ensayo mezclando 320 mg/l de Aditivo I en el combustible base. Son equivalentes 320 mg/l de aditivo I a aproximadamente 195 mg/l en una base no volátil.

- 15 Ensayos de motor GDI

Se realizó un ensayo del motor usando el ensayo de coquización de boquilla APL GDI.

## ES 2 661 232 T3

Este ensayo se diseñó para verificar la capacidad de los combustibles y/o aditivos para mantener limpias las boquillas de los inyectores de los motores GDI. El motor utilizado es el del Lupo VW 2002 de 1,4 litros, VW FSI 036.K/ARR/VW. Los detalles del motor son los siguientes:

- Número de cilindros: 4
- 5 • Cilindrada: 1.398 cm<sup>3</sup>
- Potencia nominal: 77 kW
- Par nominal: 130 Nm
- Combustible: NOR 98
- Bujías: VAG 101 000 068 AA
- 10 • Refrigerante: 50 % de agua/50 % de G 12 litros VW TL 774/D

Los inyectores tienen un orificio de pulverización con 0,55 mm de diámetro.

- El ensayo utiliza un programa alternante de 4 etapas, que incluye carga parcial con combustión estratificada y carga completa al régimen del par máximo. Cada ciclo de 4 etapas tiene un tiempo de ejecución de 30 minutos. La duración del ensayo es de aproximadamente de 50 horas (= 100 ciclos). El consumo total de combustible es de
- 15 alrededor de 750 litros por ensayo. El aceite de motor seleccionado es LM Top Tec 4200 5W-30, un aceite de primer llenado para este tipo de motor.

Después del ensayo, el colector de entrada del motor se desmonta, de manera que las boquillas se pueden quitar para su evaluación.

Los depósitos se evalúan visualmente, siguiendo una escala de 0 a 7.

- 20 0: limpio o un número muy limitado de puntos únicos visibles
- 7: superficie completamente cubierta con depósitos con espesor y superficie estructurada

La calificación muestra la mejor superficie existente/formación de depósito llamada "Mínimo", el peor caso de formación de depósitos denominado "Máximo" y un valor Medio, que refleja el aspecto general y la distribución de depósitos pequeños y grandes.

- 25 La evaluación se realiza mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) que muestra la topografía y la distribución de los depósitos alrededor y en el agujero de pulverización. También se realiza un análisis de los depósitos del inyector por Análisis Elemental de Rayos X por Energía Dispersiva (EDX). En particular, el contenido de hierro se considera el parámetro más importante con boquillas nuevas y limpias que muestran valores de
- 30 alrededor del 50 % de hierro e inyectores con grandes depósitos que muestran valores de aproximadamente 5 % de hierro.

Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6. Calificación visual de depósitos en el orificio de la boquilla de inyección

	Mín.	Media	Máx.
Boquilla limpia	0	0	1
Referencia del combustible base	6	7	7
Boquilla 1	0	0	0
Boquilla 2	0	0	0
Boquilla 3	0	0	1
Boquilla 4	0	0	0
Media	0	0	0

Tabla 7. Análisis elemental EDX - % en peso de hierro

	% en peso de hierro
Boquilla limpia	50 %
Referencia del combustible base	5 %
Boquilla 1	52,41 %
Boquilla 2	54,59 %
Boquilla 3	46,12 %
Boquilla 4	55,22 %
Media	52,08 %

Ejemplo 25

- 5 Se ejecutó un segundo ensayo de GDI como un ensayo de limpieza.

En este ejemplo, se preparó un lote diferente de combustible base E5 de 98 NOR mezclando 95 % en volumen de una gasolina de referencia RF-83-A-91/B17 con 5 % en volumen de etanol deshidratado desnaturalizado con ciclohexano. Los datos analíticos para la gasolina de referencia se dan en la Tabla 8.

Table 8. Análisis de RF-83-A-91/B17

Propiedad	Resultado
Densidad a 15°C	752,5 kg/m <sup>3</sup>
Presión de vapor Reid	601 mbar
Destilación	
IBP	37 °C
10 % en vol.	47 °C
50 % en vol.	106 °C
90 % en vol.	156 °C
FBP	190 °C
Composición	
Saturados	49,2 % en vol.
Olefinas	11,9 % en vol.
Aromáticos	38,9 % en vol.

## ES 2 661 232 T3

Propiedad	Resultado
Azufre	3 mg/kg
Lead	< 0,005 g/l
NOR	97,7
NOM	85,4

NOR = Número de Octano Research

NOM = Número de Octano Motor

Combustible de Ensayo

- 5 Se preparó un combustible de ensayo mezclando 500 mg/l de Aditivo I en el combustible base. Son equivalentes 500 mg/l de Aditivo I a aproximadamente 305 mg/l en una base no volátil.

Se realizó un ensayo de motor del tipo descrito anteriormente usando el ensayo de coquización de boquilla APL GDI del Ejemplo 24, pero en lugar de usar inyectores limpios al comienzo del ensayo, se usó un conjunto sucio de inyectores.

- 10 Los inyectores utilizados al comienzo del ensayo tenían una calificación visual media de 5.

Los resultados se muestran en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Calificación visual de los depósitos del orificio de la boquilla de inyección

	Mín.	Media	Máx.
Boquilla limpia	0	0	1
Referencia del combustible base	6	7	7
Inyectores al comienzo del ensayo		5	
Boquilla 1	0	0	1
Boquilla 2	0	0	1
Boquilla 3	0	0	0
Boquilla 4	0	0	0
Media		0	

Tabla 10. Análisis elemental EDX - % en peso de hierro

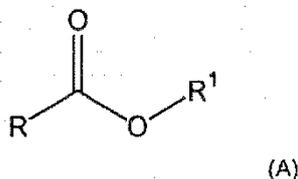
	% en peso de hierro
Boquilla limpia	50 %
Referencia del combustible base	5 %
Boquilla 1	52,56 %
Boquilla 2	47,91 %

ES 2 661 232 T3

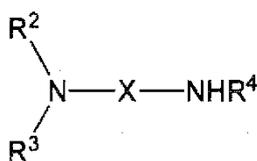
	% en peso de hierro
Boquilla 3	50,38 %
Boquilla 4	51,89 %
Media	50,69 %

## REIVINDICACIONES

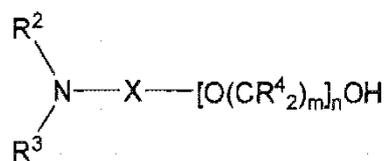
1. El uso de un aditivo de sal de amonio cuaternario en una composición de gasolina para mejorar el rendimiento de un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa cuando se usa dicha composición de gasolina, controlando los depósitos en el motor de gasolina, en donde el aditivo de amonio cuaternario comprende uno o más sal o sales de amonio cuaternario formadas por la reacción de un compuesto de fórmula (A):



y un compuesto formado por la reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2):



(B1)



(B2)

- 10 en donde R es un grupo alquilo, alqueno, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo que tiene hasta 36 átomos de carbono; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes grupos alquilo que tienen de 1 a 36 átomos de carbono; X es un grupo alqueno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; n es de 0 a 20; m es de 1 a 5; y R<sup>4</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>36</sub>.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico que tiene un pK<sub>a</sub> de 3,5 o menos.
3. Uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico seleccionado entre un ácido carboxílico aromático sustituido, un ácido α-hidroxicarboxílico y un ácido policarboxílico.
- 20 4. Uso según la reivindicación 3, en donde el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico aromático sustituido.
5. Uso según la reivindicación 4, en donde R es un grupo fenilo o naftilo sustituido, sustituido con uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo, alqueno, arilo o carboalcoxi opcionalmente sustituidos, nitro, ciano, hidroxilo, SR<sup>5</sup>, NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> o COOR<sup>7</sup>, en donde cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno, arilo o carboalcoxi opcionalmente sustituido.
- 25 6. Uso según cualquier reivindicación precedente, en donde la sal o sales de amonio cuaternario se forman mediante la reacción de un compuesto de fórmula (A) y un compuesto formado por la reacción de un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1).
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo es anhídrido succínico sustituido con poliisobutenilo.
- 30 8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de gasolina comprende uno o más aditivos adicionales, seleccionados de:
- aceites portadores
  - compuestos de nitrógeno acilados que son el producto de reacción de un agente de acilación derivado de ácido carboxílico y una amina
  - 35 aminas sustituidas con hidrocarbilo en donde el sustituyente hidrocarbilo es sustancialmente alifático y contiene al menos 8 átomos de carbono
  - aditivos de bases Mannich que comprenden condensados que contienen nitrógeno de un fenol, aldehído y amina primaria o secundaria
  - ésteres aromáticos de un polialquilfenoxialcanol

9. Uso según la reivindicación 8, en donde el componente (a) se selecciona de poliéteres y polieteteraminas.

10. Uso según la reivindicación 8, en donde el componente (d) comprende el producto de reacción de formaldehído, un etileno o polietilen-poliamina y monoalquil fenol sustituido en posición para.

5 11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la sal de amonio cuaternario se proporciona en un paquete de aditivos.