

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 776**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2011 PCT/GB2011/050894**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011 WO11141731**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011 E 11724008 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2569402**

54 Título: **Composición y método**

30 Prioridad:

10.05.2010 GB 201007756

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

08.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 671 776 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

Composición y método

Esta invención se refiere a una composición de combustible y aditivos para la misma. En particular, la invención se refiere a aditivos para combustible usados en motores de encendido por chispa.

5 La invención se define en, y por, las reivindicaciones adjuntas. Con más de cien años de desarrollo el motor de encendido por chispa (SI, en inglés) ha llegado a ser un artículo de ingeniería muy regulado. Como el motor SI ha llegado a estar muy regulado ha llegado a ser más sensible a las variaciones en su construcción. La construcción de dichos motores puede cambiar con el uso ya que se acumulan depósitos sobre ciertos componentes y por el
10 desgaste de otros componentes. Estos cambios en la construcción no sólo pueden cambiar parámetros tales como la potencia y la eficacia total; también pueden modificar de manera significativa las emisiones de contaminantes producidas. Para intentar minimizar estos cambios relacionados con el tiempo en la construcción de un motor se han desarrollado aditivos para combustibles para minimizar el desgaste y el fenómeno de la acumulación de depósitos. Los ejemplos incluyen aditivos antirrecesión del asiento de las válvulas para reducir el desgaste y detergentes para reducir la acumulación de depósitos.

15 Como la tecnología del motor ha evolucionado así las demandas se han puesto en paquetes de aditivos para combustibles. Se formularon inicialmente detergentes para gasolinas para superar el problema de la acumulación de depósitos en los carburadores. En un carburador se usa un vacío parcial en parte del sistema de admisión del motor para retirar combustible en el sistema de inducción. Para proporcionar un mejor control de la mezcla de combustible y aire se reemplazaron los carburadores con equipo de inyección de combustible donde se usó una presión por encima de la presión atmosférica para forzar el combustible en el sistema de admisión e inducir una mejor
20 atomización del combustible.

Como una sustitución para los carburadores se usaron los denominados inyectores del cuerpo del acelerador con sólo un único inyector ocupando el lugar del carburador. La posición de un inyector del cuerpo del acelerador fue así muy similar al del carburador y el régimen de temperaturas fue así similar.

25 Para obtener un mayor control sobre el suministro de combustible en los cilindros del motor se impulsó usar inyectores de combustible individuales para cada cilindro. Estos inyectores se pusieron por tanto en los puertos de entrada individuales para cada cilindro; esta configuración por tanto llegó a ser conocida como inyección de combustible en puerto o PFI (por sus siglas en inglés). Debido a que el inyector de combustible estaba colocado ahora más próximo a la cámara de combustión tendía a calentarse, también como estaba más próximo al puerto de
30 entrada del motor era más probable que se sometiera a los gases de escape que pasaban de vuelta al sistema de entrada durante la parte inicial del acto de abertura de la válvula de entrada. Esto hizo más propenso al inyector a acumulación de depósitos y aumentó por tanto las demandas del aditivo para combustible requerido para minimizar esta acumulación de depósitos.

35 En la patente europea EP0633920 del propietario, se explica una composición de detergente que abordaba los problemas de:

- i) eliminación del carburador y ensuciamiento del inyector;
- ii) buena detergencia en el puerto de admisión y en las regiones de la válvula de admisión del motor;
- iii) eliminación de la adherencia de la válvula, un problema asociado con frecuencia al uso de detergentes de alto peso molecular;
- 40 iv) protección de la corrosión;
- v) buenas características de demulsificación y
- vi) poco efecto o ninguno sobre el incremento del requerimiento de octano (ORI, por sus siglas en inglés) de los motores modernos.

45 Todos estos sistemas explicados en líneas generales hasta ahora fueron diseñados para proporcionar una mezcla de aire y combustible que fuera aproximadamente estequiométrica. La potencia del motor fue determinada por la cantidad de mezcla estequiométrica proporcionada al cilindro. Esto se controló restringiendo el flujo de mezcla en los cilindros, conocido como estrangulación. Esto provocó inevitablemente pérdidas de bombeo reduciéndose así la eficacia del sistema total.

50 Para superar este problema los diseñadores de motores han desarrollado sistemas de inyección en los que se inyecta el combustible directamente al cilindro. Dichos motores son conocidos alternativamente como inyección directa de encendido por chispa (DISI), gasolina de inyección directa (DIG), inyección directa de gasolina (GDI) (todos por sus siglas en inglés), etc. La inyección directa en la cámara de combustión permite algún grado de estratificación de la carga permitiendo así una mezcla eficiente global al tiempo que se tiene una mezcla rica o estequiométrica local para facilitar la combustión fiable. Esta estrategia de inyección, sin embargo, significa que el

inyector de combustible está sometido a mayores temperaturas y presiones. Esto aumenta la probabilidad de que se formen depósitos a partir de la degradación a alta temperatura del combustible, el hecho de que el inyector esté en la cámara de combustión también expone al inyector a gases de combustión que pueden contener combustible parcialmente oxidado y/o partículas de hollín que pueden acumularse, aumentando el nivel de depósitos. La capacidad de proporcionar una buena atomización del combustible y el control preciso de los caudales de combustible y la duración de la inyección son críticos para la realización óptima de estos diseños de motor. El entorno de operación radicalmente diferente del inyector de combustible plantea una nueva serie completa de restricciones de diseño en el desarrollo de un paquete para aditivos de combustible eficaz. Una estratificación de la mezcla también puede dar como resultado que tenga lugar combustión en regiones ricas locales conduciendo a la formación de partículas de hollín que pueden aumentar los depósitos en la cámara de combustión. Debido a que se inyecta combustible líquido en la cámara de combustión hay un mayor riesgo de impacto del líquido en las superficies de la cámara de combustión, en particular la cabeza del pistón. El combustible líquido en las superficies de la cámara de combustión puede experimentar descomposición térmica que conduce a la formación de goma y por tanto aumentar la velocidad de acumulación de depósitos en la cámara de combustión.

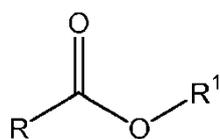
Un problema adicional que surge de la inyección del combustible directamente en la cámara de combustión es que el impacto del combustible en las válvulas de entrada se reduce de manera significativa. El uso de combustible conteniendo detergentes se confió en la eliminación de los depósitos que se acumulaban en la tulipa de la válvula de entrada como resultado del aceite lubricante que pasaba por el vástago de la válvula y del paso de los gases de combustión de vuelta al sistema de entrada durante la parte inicial del acto de abertura de la válvula de entrada. En un motor de inyección directa la única posibilidad para que el combustible incida en la tulipa de la válvula de entrada es a partir de la inyección temprana y el cierre de la válvula de entrada tardío. Esto por lo tanto hace extremadamente difícil que un detergente procedente del combustible tenga un efecto significativo sobre los depósitos en la válvula de entrada.

El control eficaz de los depósitos en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa es, por lo tanto, una difícil tarea. El conocimiento ganado en el 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 a la hora de conseguir un control eficaz de los depósitos en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa.

Las dificultades particulares a la hora de conseguir un 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 la patente internacional WO 01/42399, la patente de EE. UU. 7112230, la patente de EE. UU. 7491248 y la patente internacional WO 03/78553.

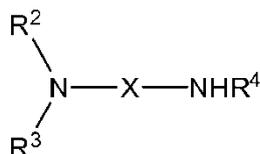
Incluso aunque se han propuesto composiciones de combustible y aditivos para controlar los depósitos en cada uno de los regímenes descritos anteriormente, dichas dificultades muestran que hay una continua necesidad de composiciones de combustible que sean eficaces en alguno o en ambos de los motores de gasolina de inyección directa de encendido por chispa y/o los motores de gasolina de encendido por chispa sin inyección directa.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de gasolina que comprende, como aditivo, una o más sales de amonio cuaternario (i) formadas por la reacción de un compuesto de fórmula (A):

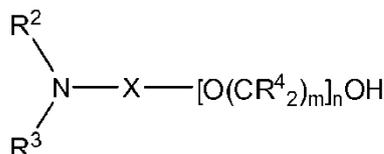


(A)

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



(B1)



(B2)

en donde R es un grupo alquilo, alquenilo, arilo o alquilarilo, opcionalmente sustituido; R¹ es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo, C₁ a C₃₆; R² y R³ son los mismos 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 R⁴ es hidrógeno o un

grupo alquilo C₁ a C₃₆ y en donde el compuesto de fórmula (A) es 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.

5 Estos compuestos aditivos pueden referirse en la presente memoria como sal(es) de amonio cuaternario (i) o "los aditivos de sal(es) 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_a de 3,5 o menor.

10 Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo o alquilarilo. R¹ puede ser un grupo alquilo C₁ a C₁₆, preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀, convenientemente un grupo alquilo C₁ a C₈. R¹ puede ser grupo alquilarilo C₇ a C₂₂, preferiblemente un grupo alquilarilo C₇ a C₁₆, convenientemente un grupo alquilarilo C₇ a C₁₄. R¹ puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, bencilo o un isómero correspondiente. Preferiblemente, R¹ es bencilo o metilo. Lo más preferiblemente, R¹ es metilo.

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

15 Un compuesto especialmente preferido de fórmula (A) es oxalato de dimetilo.

En realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (A) es un éster de ácido carboxílico que tiene un pK_a menor que 3,5. En dichas realizaciones en las que el compuesto incluye más de un grupo ácido, se quiere hacer referencia a la primera constante de disociación.

20 El compuesto (A) se selecciona 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 la fórmula (A) incluyen oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metilo y salicilato de metilo.

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

Cuando se usa un compuesto de fórmula (B1), R⁴ es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₁₆, preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀, más preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆. Más preferiblemente, R⁴ se selecciona de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos. Lo más preferiblemente, R⁴ es hidrógeno.

30 Cuando se usa un compuesto de fórmula (B2), cada R⁴ es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₆. Más preferiblemente, cada R⁴ se selecciona de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos. Lo más preferiblemente, cada R⁴ es hidrógeno o metilo.

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

40 R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₆, preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀. R² y R³ pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o un isómero de cualquiera de estos. Preferiblemente, R² y R³ es cada uno independientemente alquilo C₁ a C₄. Preferiblemente, R² es metilo. Preferiblemente, R³ es metilo.

45 X es preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 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, de 2 a 6 átomos de carbono o de 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.

50 Se hace reaccionar la amina de fórmula (B1) o (B2) con un agente acilante sustituido con hidrocarbilo. El agente acilante sustituido con hidrocarbilo puede basarse en un ácido mono-, di- o policarboxílico sustituido con hidrocarbilo o un equivalente reactivo del mismo. Preferiblemente, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo es un compuesto de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo tal como un ácido succínico o anhídrido succínico.

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 promedio ponderal (Mn) de entre 170 a 2800, por ejemplo, de 250 a 1500, preferiblemente de 500 a 1500 y más preferiblemente 500 a 1100. Un Mn de 700 a 1300 es especialmente preferido.

El sustituyente hidrocarbilo puede comprender una alfaolefina que tenga 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 alfaolefina que tenga 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 a base de hidrocarbilo pueden prepararse a partir de homo- o interpolímeros (por ejemplo, copolímeros, terpolímeros) de mono- y di-olefinas con 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, propileno, butano-1, isobuteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Preferiblemente, estas olefinas son 1-monolefinas. El sustituyente hidrocarbilo también puede proceder de los análogos halogenados (por ejemplo, clorados o bromados) de tales homo- o interpolímeros. Alternativamente, el sustituyente puede prepararse a partir de otras fuentes, por ejemplo, alquenos (por ejemplo 1-tetra-conteno) de alto peso molecular, monoméricos, y análogos clorados y análogos hidrociorados de los mismos, fracciones alifáticas del petróleo, por ejemplo, ceras parafínicas y análogos craqueados y clorados y análogos hidrociorados de los mismos, aceites blancos, alquenos sintéticos, por ejemplo, producidos por el procedimiento de Ziegler-Natta (por ejemplo, grasas de poli(etileno)) y otras fuentes conocidas para los expertos en la materia. Puede reducirse, si se desea, cualquier insaturación en el sustituyente o eliminarse por hidrogenación de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica.

El término "hidrocarbilo" como se usa en la presente memoria 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. Los grupos a base de hidrocarbilo adecuados 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 modifique de manera significativa el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Los expertos en la materia serán conocedores de dichos grupos, que incluyen, por ejemplo, hidroxilo, oxígeno, halo (especialmente, cloro y flúor), alcoxilo, alquilmecapto, alquilsulfoxi, etc. Los sustituyentes a base de hidrocarbilo preferidos son puramente hidrocarburos alifáticos por naturaleza y no contienen tales grupos.

Los sustituyentes a base de hidrocarbilo son preferiblemente predominantemente saturados, es decir, no contienen más de un enlace insaturado carbono-carbono por cada diez enlaces sencillos carbono-carbono presentes. Lo más preferiblemente, no contienen más de un enlace insaturado carbono-carbono por cada 50 enlaces carbono-carbono presentes.

Los sustituyentes a base de hidrocarbilo preferidos son poli(isobuteno)s conocidos en la técnica. Así, en realizaciones especialmente preferidas, el agente acilante 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 procedimientos adecuados incluyen hacer reaccionar de manera térmica poliisobutenos con anhídrido maleico (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. A-3,361,673 y la patente de EE. UU. A-3,018,250) y hacer reaccionar un poliisobuteno (PIB) halogenado, en particular uno clorado, con anhídrido maleico (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. A-3,172,892). Alternativamente, el anhídrido poliisobutenilsuccínico puede prepararse mezclando la poliolefina con anhídrido maleico y haciendo pasar cloro por la mezcla (véase, por ejemplo, la patente británica GB-A-949,981).

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

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

Una olefina interna como se usa en la presente memoria significa cualquier olefina que contenga predominantemente un doble enlace no alfa, que sea una betaolefina o superior. Preferiblemente, dichos materiales son sustancialmente completamente betaolefinas o superiores, por ejemplo, conteniendo menos de un 10 % en peso de alfaolefina, más preferiblemente menos de un 5 % en peso o menos de un 2 % en peso. Olefinas internas típicas incluyen Neodene 1518 IO disponibles en Shell.

Las olefinas internas se conocen a veces como olefinas isomerizadas y pueden prepararse a partir de alfaolefinas mediante un procedimiento de isomerización conocido en la técnica o están disponibles de otras fuentes.

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

5 Por el término "gasolina" se quiere decir un combustible líquido para uso con motores de encendido por chispa (típicamente o preferiblemente conteniendo principalmente o sólo hidrocarburos C4-C12) y satisfaciendo las especificaciones internacionales de las gasolinas, tales como ASTM D-439 y EN228. El término incluye mezclas de combustibles a base 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.

10 Controlar los depósitos en la memoria descriptiva se destina a cubrir uno o más de: reducir los depósitos existentes ("limpieza"); reducir la formación de depósitos ("mantener limpio"); modificar los depósitos de manera que se reduzcan sus efectos negativos.

Se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones de gasolina usadas en esta invención logran un buen control de los depósitos en motores de gasolina de encendido por chispa.

15 Se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones de gasolina usadas en esta invención logran un buen control de los depósitos incluso en el contexto demandante del motor de gasolina de encendido por chispa de inyección directa.

Este control de depósitos puede conducir a una reducción significativa en los costes de mantenimiento y/o un aumento en potencia y/o una mejora en la economía de combustible.

20 En algunas realizaciones preferidas, los aditivos de sal de amonio cuaternario pueden usarse 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:

a) aceites portadores

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

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

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

e) ésteres aromáticos de un polialquilfenoxialcanol.

30 Preferiblemente, la relación del aditivo (i) de sal de amonio cuaternario a componentes (ii) adicionales, cuando hay, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 : 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.

35 Preferiblemente, la relación del aditivo (i) de sal de amonio cuaternario a aceite a) portador cuando hay, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 : 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, preferiblemente 1:2 a 2:1.

Preferiblemente, la relación del aditivo (i) de sal de amonio cuaternario a aditivos d) de base de Mannich, cuando hay, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 : 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, preferiblemente 1:2 a 2:1.

40 Preferiblemente, la relación del aditivo (i) de sal de amonio cuaternario y componentes b), c), d) y e) a aceite a) portador, cuando hay, es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:50 : 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, preferiblemente 1:2 a 2:1.

Todas las relaciones son relaciones en peso sobre una base activa. La cantidad total de compuesto(s) (i) y cada compuesto a) - e) especificada en la respectiva definición debe tenerse en cuenta.

a) Aceite portador

45 El aceite portador puede tener cualquier peso molecular adecuado. Un peso molecular preferido está en el intervalo de 500 a 5000.

50 En una realización, el aceite portador puede comprender un aceite de viscosidad de lubricación. El aceite de viscosidad de lubricación incluye aceites naturales o sintéticos de viscosidad de lubricación, aceite derivado de hidrocrackeo, hidrogenación, hidroacabado, aceites no refinados, refinados y refinados del nuevo o sus mezclas. En una realización, el aceite de viscosidad de lubricación es un fluido portador para el dispersante y/u otros aditivos de

realización.

5 Los aceites naturales incluyen aceites animales, aceites vegetales, aceites minerales o sus mezclas. Los aceites sintéticos incluyen un aceite hidrocarbonado, un aceite a base de silicio, un éster líquido de ácido que contiene fósforo. Los aceites sintéticos pueden ser producidos por reacciones de Fischer-Tropsch y típicamente pueden ser hidrocarburos de Fischer-Tropsch o ceras, hidroisomerizados.

Los aceites de viscosidad de lubricación también pueden definirse como se especifica en las directrices de intercambiabilidad del aceite base del Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés). En una realización, el aceite de viscosidad de lubricación comprende un grupo I, II, III, IV, V de API o sus mezclas y en otra realización grupo I, II, III de API o sus mezclas.

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

En un aspecto preferido, el aceite portador de poliéter es un polialquilenglicol monotaponado en el extremo.

Preferiblemente, el tapón terminal es un grupo que consiste en, o que contiene, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 30 átomos de carbono. Más preferiblemente, el tapón terminal es, o comprende, un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono o de 12 a 18 átomos de carbono.

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

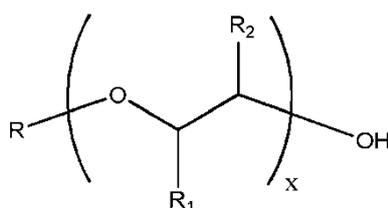
Grupos de tapón terminal de hidrocarbilo, adicionales, incluyen fenilo alquilsustituido, especialmente en el caso de que el sustituyentes o los sustituyentes alquílicos sea(n) grupos alquilo de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 12, preferiblemente de cadena lineal.

20 El grupo de taponamiento terminal de hidrocarbilo puede estar unido al poliéter mediante un grupo ligador. Los grupos ligadores de tapón terminal adecuados incluyen un átomo de oxígeno éter (-O-), un grupo amino (-NH-), un grupo amido (-CONH-) o un grupo carbonilo -(C=O)-.

Dichos polialquilenglicoles taponados en el extremo pueden obtenerse por la polimerización de óxidos de alquileo C₂-C₆ como homopolímeros o copolímeros que contienen 4-100 unidades repetitivas. Los copolímeros pueden ser copolímeros aleatorios o copolímeros de bloque.

25 En un aspecto preferido, el aceite portador de poliéter es un polipropilenglicol monotaponado en el extremo.

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



(C1)

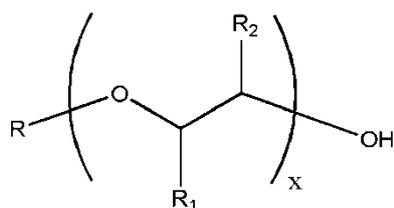
30 donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo inferior que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono y cada R₁ y R₂ se selecciona independientemente en cada unidad --O-CHR₁-CHR₂-- y x es un 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, más preferiblemente de 12 a 20.

35 En una realización preferida, R es un alquilo C₁-C₃₀ de cadena lineal, preferiblemente alquilo C₄-C₂₀, preferiblemente alquilo C₈-C₁₈ y más preferiblemente alquilo C₁₂-C₁₈ o alquilo C₈-C₁₄.

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.

40 Preferiblemente, uno de R₁ y R₂ es alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y el otro es hidrógeno. Más preferiblemente, uno de R₁ y R₂ es metilo o etilo y el otro es hidrógeno.

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



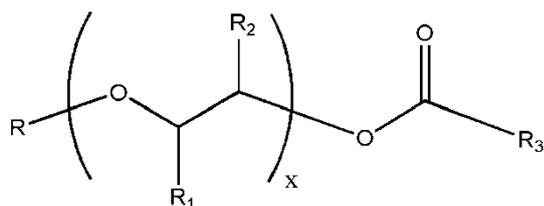
(C2)

donde R, R₁, R₂ y x son como se definió anteriormente y en cada unidad repetida uno de R₁ y R₂ es hidrógeno y el otro es metilo.

5 Dichos alquil polipropilenglicol monoéteres se pueden obtener por 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 propilenoxi, por ejemplo, hasta 50 % de las unidades propilenoxi en peso, puede reemplazarse por unidades procedentes de otros óxidos de alquileo C₂-C₆, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de isobutileno y se tienen que incluir en el término "polipropilenglicol". Alternativamente, el iniciador puede ser un fenol, alquilfenol, una hidrocarbílmina o amida, que contenga 1-30 átomos de carbono, preferiblemente un grupo hidrocarbilo alifático o aromático, saturado, tal como alquilo, fenilo o fenalquilo, etc. Iniciadores preferidos incluyen alcoholes de cadena larga que dan lugar a los polipropilenglicol monoalquil éteres de cadena larga.

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

15



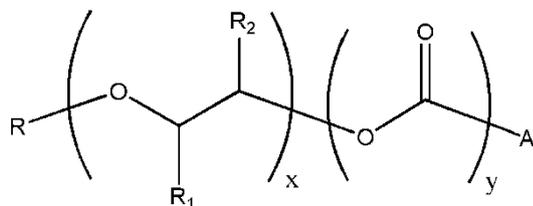
(C3)

donde R, R₁, R₂ y x son como se definió para (C1) anteriormente y R₃ es un grupo hidrocarbilo C₁-C₃₀, preferiblemente un grupo hidrocarbilo alifático y más preferiblemente alquilo C₁-C₁₀.

En otra realización, puede estar presente una poliéteramina.

20 Es conocido para los expertos en la materia que la clase de compuestos conocidos como poliéteraminas actúa como aditivos de control de depósitos. Es común que se usen poliéteraminas como detergentes y/o como aceites portadores. Para el fin de esta memoria descriptiva, las poliéteraminas se clasifican en la presente memoria como aceites portadores.

25 Las polioalquilaminas o poliéteraminas sustituidas con hidrocarbilo, adecuadas, empleadas en la presente invención se describen en la bibliografía (por ejemplo, la patente de EE. UU. 6217624 y la patente de EE. UU. 4288612) y tienen la fórmula general:



(C4)

30 o una sal soluble en combustible de las mismas; R, R₁, R₂ y x son como se definió para (C1) anteriormente; A es amino, N-alquilamino con aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, N, N-dialquilamino con aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en cada grupo alquilo o un resto poliamina con aproximadamente 2 a aproximadamente 12 átomos de nitrógeno de amina y aproximadamente 2 a aproximadamente 40 átomos de carbono e y es 0 o 1.

35 En general, A es amino, N-alquilamino que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, más

preferiblemente 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 aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, más preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono o un resto 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 aproximadamente 2 a 12 átomos de nitrógeno de amina y aproximadamente 2 a 24 átomos de carbono. Más preferiblemente, A es amino o un resto poliamina procedente de una (poli)alquilenpoliamina, incluyendo alquilendiamina. Lo más preferiblemente, A es amino o un resto poliamina procedente de etilendiamina o dietilentriamina.

Las polieteraminas tendrán en general un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 10 000.

Las sales solubles en combustible de los compuestos de fórmula I pueden prepararse fácilmente para esos compuestos que contienen un grupo amino o amino sustituido y se considera que dichas sales son útiles para evitar o controlar los depósitos del motor. Las sales adecuadas incluyen, por ejemplo, las obtenidas por protonación del resto amino con un ácido orgánico fuerte, tal como un ácido alquil- o arilsulfónico. Las sales preferidas proceden de ácido toluenosulfónico y ácido metanosulfónico.

Otras poliéteraminas adecuadas son las explicadas en la patente de EE. UU. 5089029 y la patente de EE. UU. 5112364.

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

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

Las aminas útiles para reacción con estos agentes acilantes incluyen lo siguiente:

(1) (poli)alquilenpoliaminas de la fórmula general:



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 sea un átomo de hidrógeno, n sea un número entero de 1 a 10 y U sea un grupo alquilen C1-18. Preferiblemente, cada R^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo y sus isómeros. Lo más preferiblemente, cada R^3 es etilo o hidrógeno. U es preferiblemente un grupo alquilen C1-4, lo más preferiblemente etileno.

Ejemplos específicos de (poli)alquilenpoliaminas (1) incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, tri(tri-metileno)tetramina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, 1,2-propilendiamina y otros materiales comercialmente disponibles que comprenden mezclas complejas de poliaminas. Por ejemplo, etilendiaminas superiores que contienen opcionalmente todas o algunas de las anteriores además de fracciones de ebullición más alta que contienen 8 o más átomos de nitrógeno, etc.

Ejemplos específicos de (poli)alquilenpoliaminas (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 heterociclos incluyendo 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, imidazolininas, pirimidinas, morfolinas, etc.

Ejemplos específicos de las poliaminas (2) sustituidas con heterociclos son N-2-aminoetilpiperazina, N-2 y N-3 aminopropilmorfolina, N-3(dimetilamino)propilpiperazina, 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 la fórmula general:



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 (3) aromáticas son las diversas fenilendiaminas isómeras, las diversas

naftalenodiaminas isómeras, etc.

5 4) El agente reaccionante amino 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 la presente memoria) 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.

10 Grupos terminales adecuados de un grupo hidrocarbilo R^2 y/o R^3 pueden incluir $-CH_3$, $=CH_2$, $-OH$, $-C(O)OH$ y sus derivados. 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 fórmula:



15 en donde R^4 es un grupo alquileo 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 alquileo 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 $-CH_3$, $-CH_2=CH_2$, $-OH$ y $-C(O)OH$.

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



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 de 1 o 2;

25 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;

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

en donde X se selecciona de $-CH_3$, $-CH_2=CH_2$, $-OH$ y $-C(O)OH$.

30 Preferiblemente, X es $-CH_3$ u $-OH$.

35 Aminas adicionales que pueden usarse en esta invención incluyen compuestos procedentes de aminas seleccionados de: amoníaco, butilamina, aminoetiletanolamina, 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 incluyendo N-(octiloxietil)-1,2-diaminoetano y N-(deciloxipropil)-N-metil-1,3-diaminopropano.

40 Ejemplos específicos de aminas que pueden usarse en esta invención y que tienen un grupo amino terciario pueden incluir, pero no limitarse a: N,N-dimetil-aminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina. Los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que contienen además un grupo amino terciario pueden incluir además compuestos heterocíclicos sustituidos con aminoalquilo tales como 1-(3-aminopropil)imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina y 3'3-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Otros tipos de compuestos capaces de condensación con el agente acilante y que tienen un grupo amino terciario incluyen alcanolaminas incluyendo, pero no limitándose a, trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietil)amina y N,N,N-tris(hidroximetil)amina.

45 Muchas patentes han descrito compuestos de nitrógeno acilados, útiles, incluyendo las patentes de EE. UU. números 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 la patente de EE. UU. 6821307.

Un compuesto de nitrógeno acilado preferido de esta clase es el preparado haciendo reaccionar un agente acilante derivado de ácido succínico sustituido con poli(isobuteno) (por ejemplo, anhídrido, ácido, éster, etc.) en donde el

sustituyente poli(isobuteno) tiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 200 átomos de carbono y el agente acilante tiene de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2, grupos acilantes succínico-derivados; teniendo una mezcla de etilenopoliaminas con 3 a aproximadamente 9 átomos de nitrógeno de amino, preferiblemente aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de nitrógeno, por etilenopoliamina y de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 grupos etileno. Estos compuestos nitrogenados acilados se forman por la reacción de una relación molar de agente acilante : aminocompuesto 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 por la reacción de agente acilante a aminocompuesto en una relación molar de 1,8:1 a 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 de 1,2:1 a 1:1. Este tipo de aminocompuesto acilado y la preparación del mismo son conocidos para los expertos en la materia y se describen en las patentes de EE. UU., ya referidas. En otras realizaciones especialmente preferidas, los compuestos nitrogenados acilados se forman por la reacción de agente acilante a aminocompuesto en una relación molar de 2,5:1 a 1,5:1, preferiblemente de 2,2:1 a 1,8:1.

Otro tipo de compuesto nitrogenado acilado que pertenece a esta clase es el preparado por reacción de las alquilenaminas ya descritas con los ácidos o anhídridos succínicos sustituidos y ácidos monocarboxílicos alifáticos, ya descritos, que tienen de 2 a aproximadamente 22 átomos de carbono. En estos tipos de compuestos nitrogenados acilados, la relación molar de ácido succínico a ácido monocarboxílico oscila de aproximadamente 1:0,1 a aproximadamente 1:1. Son típicos del ácido monocarboxílico: ácido fórmico, ácido acético, ácido dodecanoico, ácido butanoico, ácido oleico, ácido esteárico, la mezcla comercial de isómeros de ácido esteárico conocidos como ácido isoesteárico, ácido tolílico, etc. Dichos materiales se describen más completamente en las patentes de EE. UU. números 3,216,936 y 3,250,715.

Un tipo adicional de compuesto nitrogenado 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 ya descritas, típicamente, etileno, propileno o trimetilenopoliaminas que contienen de 2 a 8 grupos amino y mezclas de los mismos. Los ácidos monocarboxílicos grasos son en general mezclas de ácidos carboxílicos grasos de cadena lineal y ramificada que contienen 12-30 átomos de carbono. También se podían usar ácidos dicarboxílicos grasos. Un tipo usado extensamente de compuesto nitrogenado acilado se prepara haciendo reaccionar las alquilenpoliaminas ya descritas con una mezcla de ácidos grasos que tienen de 5 a aproximadamente 30 por ciento en moles de ácido de cadena lineal y aproximadamente un 70 a aproximadamente un 95 por ciento en moles de ácidos grasos de cadena ramificada. Entre las mezclas comercialmente disponibles están las conocidas extensamente en la industria como ácido isoesteárico. Estas mezclas son producidas como subproducto de la dimerización de ácidos grasos insaturados como se describe en las patentes de EE. UU. números 2,812,342 y 3,260,671.

Los ácidos grasos de cadena ramificada también pueden incluir aquellos en los que la rama puede no ser alquilo por naturaleza, por ejemplo, ácido fenil- y ciclohexilesteárico y los ácidos cloroesteáricos. Los productos ácido carboxílico graso de cadena ramificada/alquilenpoliamina han sido descritos extensamente en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU., números 3,110,673; 3,251,853; 3,326,801; 3,337,459; 3,405,064; 3,429,674; 3,468,639; 3,857,791. Estas patentes se refieren para su descripción de condensados de ácido graso/poliamina para su uso en formulaciones de aceite lubricante.

Convenientemente, la relación molar del grupo acilante de un agente acilante definido anteriormente y el grupo amino que reacciona de dicha amina está en el intervalo 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 relación de 2:1 se denomina bis-PIBSI y requiere una poliamina como agente reaccionante.

Los compuestos nitrogenados acilados preferidos para uso en la presente memoria incluyen: el compuesto formado haciendo reaccionar un anhídrido poliisobutilenosuccínico (PIBSA) con un PIB peso molecular de 900 a 1100, por ejemplo, aproximadamente 1000 con aminoetilanolamina o trietilenotetramina y el compuesto formado haciendo reaccionar un PIBSA con un PIB peso molecular de 650 a 850, por ejemplo, aproximadamente 750 con tetraetilenpentamina. En cada caso, la relación de PIBSA a amina es de 1,5:1 a 0,9:1, preferiblemente de 1,2:1 a 1:1. Otros compuestos nitrogenados acilados, preferidos, para uso en la presente memoria incluyen: el compuesto formado haciendo reaccionar un anhídrido poliisobutilenosuccínico (PIBSA) con un PIB peso molecular de 900 a 1100, por ejemplo, aproximadamente 1000 con tetraetilenpentamina, siendo la relación de PIBSA a amina de 2,5:1 a 1,5:1, preferiblemente de 2,2:1 a 1,8:1.

c) Aminas hidrocarbilsustituidas

Las aminas hidrocarbilsustituidas adecuadas para uso en la presente invención son conocidas para los expertos en la materia y se describen en una serie de patentes. Entre estas están las patentes de EE. UU., números 3,275,554; 3,438,757; 3,454,555; 3,565,804; 3,755,433 y 3,822,209. Estas patentes describen hidrocarbamilamidas adecuadas para uso en la presente invención, incluyendo su método de preparación.

d) Aditivos de Mannich

Los aditivos de Mannich comprenden condensados que contienen nitrógeno de un fenol, aldehído y amina primaria o secundaria.

- 5 Los aditivos de Mannich pueden prepararse haciendo reaccionar de manera simultánea o de manera secuencial al menos uno de cada uno de los siguientes: compuesto de hidrógeno activo, por ejemplo, un fenol sustituido con hidrocarburo (por ejemplo, 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), teniendo al menos un átomo de nitrógeno unido a un carbono aromático, con al menos un aldehído o material productor de aldehído (típicamente formaldehído o un precursor del mismo) y

Así, los aditivos de Mannich que son el producto de una reacción de Mannich entre:

- 10 (a1) un aldehído;
(b1) una amina y
(c1) un fenol opcionalmente sustituido.

- 15 Estos compuestos pueden referirse de ahora en adelante como "los aditivos de Mannich". Así, 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.

Puede usarse cualquier aldehído como componente (a1) de aldehído del aditivo de Mannich. Preferiblemente, el componente (a1) de aldehído es un aldehído alifático. Preferiblemente, el aldehído tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, el aldehído es formaldehído.

- 20 El componente (b1) de amina puede ser al menos un compuesto amino o poliamino que tenga al menos un grupo NH. Los aminocompuestos 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 (b1) de amina es una poliamina.

- 25 Las poliaminas pueden seleccionarse de cualquier compuesto incluyendo dos o más grupos amino. Preferiblemente, la poliamina es una (poli)alquilenpoliamina (por lo que se quiere decir una alquilenpoliamina o una polialquilenpoliamina; incluyendo en cada caso una diamina, dentro del significado de "poliamina"). Preferiblemente, la poliamina es una (poli)alquilenpoliamina en la que el componente alquilen tiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, lo más preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, la poliamina es una (poli)etilenpoliamina (es decir, una etilenpoliamina o una polietilenpoliamina).

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

- 35 Preferiblemente, el componente (b1) de poliamina 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, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo o arilalquilo, opcionalmente sustituidos.

Así, los agentes reaccionantes de poliamina usados para preparar los productos de la reacción de Mannich de la presente invención incluyen preferiblemente un resto etilendiamino 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.

- 40 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, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido.

- 45 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, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo o arilalquilo, opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, cada uno se selecciona independientemente de hidrógeno y un resto alquilo $C(1-6)$ opcionalmente sustituido.

- 50 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, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo o arilalquilo, opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, R^6 es un resto

alquilo C(1-6) opcionalmente sustituido.

Dicho resto alquilo puede ser sustituido con uno o más grupos seleccionados de hidroxilo, amino (especialmente amino no sustituido; -NH-, -NH₂), sulfo, sulfoxi, alcoxi C(1-4), nitro, halo (especialmente cloro o fluoro) y mercapto.

5 Puede incorporarse uno o más heteroátomos a la cadena alquílica, por ejemplo, O, N o S, para proporcionar un éter, amina o tioéter.

Sustituyentes especialmente preferidos R¹, R², R³, R⁴, R⁵ o R⁶ son hidroxialquilo C(1-4) y aminoalquilo (C(1-4), especialmente HO-CH₂-CH₂- y H₂N-CH₂-CH₂-).

Convenientemente, la poliamina incluye sólo funcionalidad amina o funcionalidades amina y alcohol.

10 La poliamina puede seleccionarse, por ejemplo, de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, propano-1,2-diamina, 2(2-amino-etilamino)etanol y N,N-bis(2-aminoetil)etilendiamina (N(CH₂CH₂NH₂)₃). Lo más preferiblemente, la poliamina comprende tetraetilenpentamina o etilendiamina.

15 Las fuentes comercialmente disponibles de poliaminas contienen típicamente mezclas de isómeros y/u oligómeros y los productos preparados a partir de estas mezclas comercialmente disponibles se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

Las poliaminas usadas 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.

20 Preferiblemente, las moléculas del producto aditivo de Mannich tienen un peso molecular promedio numérico menor que 10 000, preferiblemente menor que 7500, preferiblemente menor que 2000, más preferiblemente menor que 1500.

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

30 Cada resto fenol puede ser sustituido en orto, meta o para con el resto aldehído/amino. Los compuestos en los que el resto aldehído es sustituido en orto o para son los formados más comúnmente. Pueden resultar mezclas de compuestos. En realizaciones preferidas, el fenol de partida está para-sustituido y así resulta el producto orto-sustituido.

El fenol puede estar sustituido con cualquier grupo común, por ejemplo, uno o más de: un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, 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 alquilmercapto, un grupo alquilsulfoxi, un grupo sulfoxi, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo amino sustituido o no sustituido o un grupo nitro.

35 Preferiblemente, el fenol soporta uno o más sustituyentes alquílicos opcionalmente sustituidos. El sustituyente alquilo puede ser sustituido opcionalmente con, por ejemplo, restos hidroxilo, halo (especialmente, cloro y flúor), alcoxi, alquilo, mercapto, alquilsulfoxi, arilo o amino. Preferiblemente, el grupo alquilo consiste esencialmente en átomos de carbono y nitrógeno. El fenol sustituido puede incluir un resto alquenilo o alquinilo incluyendo uno o más enlaces dobles y/o triples. Lo más preferiblemente, el componente (c1) es un grupo fenol alquilsustituido en el que la cadena alquílica es saturada. La cadena alquílica puede ser lineal o ramificada.

40 Preferiblemente, el componente (c1) es un monoalquilfenol, especialmente un monoalquilfenol para-sustituido.

45 Preferiblemente, el componente (c1) comprende un fenol alquilsustituido en el que el fenol soporta una o más cadenas alquílicas con 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.

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

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

Las moléculas de componente (c1) tienen preferiblemente un peso molecular en promedio menor que 1800, preferiblemente menor que 800, preferiblemente menor que 500, más preferiblemente menor que 450, preferiblemente menor que 400, preferiblemente menor que 350, más preferiblemente menor que 325, preferiblemente menor que 300 y lo más preferiblemente menor que 275.

- 5 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.

- 10 Para formar el aditivo de Mannich de los componentes (a1) y (b1) de la presente invención 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.

Para formar un aditivo de Mannich preferido de la presente invención la relación molar de componente (a1) 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.

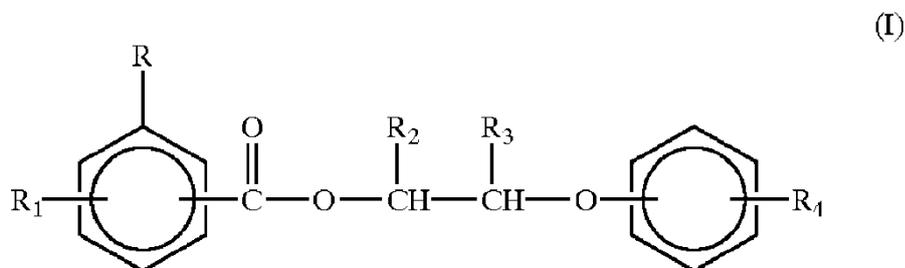
- 15 Algunos compuestos preferidos usados en la presente invención se forman típicamente haciendo reaccionar los componentes (a1), (b1) y (c1) en una relación molar de 2 partes (a1) a 1 parte (b1) \pm 0,2 partes (b1), a 2 partes (c1) \pm 0,4 partes (c1); preferiblemente aproximadamente 2:1:2 (a1 : b1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

- 20 Algunos compuestos preferidos usados 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 tasas de tratamiento adecuadas del aditivo (i) de la sal o las sales de amonio cuaternario y cuando esté presente el aditivo de Mannich dependerá de la realización deseada y del tipo de motor en el que se usen. Por ejemplo, pueden requerirse diferentes niveles de aditivo para conseguir diferentes niveles de realización.

e) ésteres aromáticos de un polialquilfenoxialcanol

- 25 El componente éster aromático que puede ser composición de aditivo empleada es un éster aromático de un polialquilfenoxialcanol y tiene la siguiente fórmula general:



- 30 o una sal o sales soluble(s) en combustible del mismo, en donde R es hidroxilo, nitro o $-(CH_2)_x-NR_5R_6$, en donde R_5 y R_6 son independientemente hidrógeno o alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono y x es 0 o 1;

R_1 es hidrógeno, hidroxilo, nitro o $-NR_7R_8$ en donde R_7 y R_8 son independientemente hidrógeno o alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono;

R_2 y R_3 son independientemente hidrógeno o alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono y

- 35 R_4 es un grupo polialquilo que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 450 a 5000.

- 40 Los compuestos éster aromático, preferidos, empleados en la presente invención, son aquellos en los que R es nitro, amino, N-alquilamino o $-CH_2NH_2$ (aminometilo). Más preferiblemente, R es un grupo nitro, amino o $-CH_2NH_2$. Lo más preferiblemente, R es un grupo amino o $-CH_2NH_2$, especialmente amino. Preferiblemente, R_1 es hidrógeno, hidroxilo, nitro o amino. Más preferiblemente, R_1 es hidrógeno o hidroxilo. Lo más preferiblemente, R_1 es hidrógeno. Preferiblemente, R_4 es un grupo polialquilo que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 500 a 3000, más preferiblemente de aproximadamente 700 a 3000 y lo más preferiblemente aproximadamente 900 a 2500. Preferiblemente, el compuesto tiene una combinación de sustituyentes preferidos.

Preferiblemente, uno de R_2 y R_3 es hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y el otro es hidrógeno.

Más preferiblemente, uno de R₂ y R₃ es hidrógeno, metilo o etilo y el otro es hidrógeno. Lo más preferiblemente, R₂ es hidrógeno, metilo o etilo y R₃ es hidrógeno.

Cuando R y/o R₁ 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.

- 5 De manera similar, cuando R y/o R₁ es un grupo N,N-dialquilamino, cada grupo alquilo del resto N,N-dialquilamino contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, cada grupo alquilo es metilo o etilo. Por ejemplo, grupos N,N-dialquilamino preferidos son grupos N,N-dimetilamino, N-etil-N-metilamino y N,N-dietilamino.

10 Un grupo preferido adicional de compuestos es aquel en donde R es amino, nitro o -CH₂NH₂ y R₁ es hidrógeno o hidroxilo. Un grupo preferido en particular de compuestos es aquel en donde R es amino, R₁, R₂ y R₃ son hidrógeno y R₄ es un grupo polialquilo procedente de poliisobuteno.

15 Se prefiere que el sustituyente R esté situado en la posición meta o para, más preferiblemente, la posición para del resto ácido benzoico, es decir, para o meta con respecto al grupo carbonilo. Cuando R₁ es un sustituyente distinto de hidrógeno, es particularmente preferido que este grupo R₁ esté en una posición meta o para respecto al grupo carbonilo y en una posición orto relativa al sustituyente R. Además, en general, cuando R₁ es distinto de hidrógeno, se prefiere que uno de R o R₁ esté situado en para para el grupo carbonilo y el otro esté situado en meta para el grupo carbonilo. De manera similar, se prefiere que el sustituyente R₄ en el otro anillo fenílico esté situado en para o meta, más preferiblemente para, respecto al grupo de unión éter.

Los ésteres aromáticos e) tendrán en general un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 3500, preferiblemente de aproximadamente 700 a aproximadamente 2500.

- 20 La sal o las sales solubles en combustible de los compuestos e) pueden prepararse fácilmente para esos compuestos que contienen un grupo amino o amino sustituido y se considera que dicha(s) sal(es) es(son) útil(es) para evitar o controlar los depósitos en el motor. La(s) sal(es) adecuada(s) incluye(n), por ejemplo, las obtenidas por protonación del resto amino con un ácido orgánico fuerte, tal como un ácido alquil- o arilsulfónico. La(s) sal(es) preferida(s) procede(n) de ácido toluenosulfónico y ácido metanosulfónico.

- 25 Cuando el sustituyente R o R₁ es un grupo hidroxilo, la(s) sal(es) adecuada(s) puede(n) obtenerse por desprotonación del grupo hidroxilo con una base. Dicha(s) sal(es) incluye(n) sal(es) de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, sal(es) de amonio y amonio sustituido. La(s) sal(es) preferida(s) de compuestos hidroxisustituídos incluye(n) sal(es) de metales alcalinos, metales alcalino-térreos y de amonio sustituido.

- 30 Las composiciones de combustibles de la invención pueden contener, además de la sal o sales de amonio cuaternario y la gasolina y los otros componentes a) - e) descritos anteriormente cuando estén presentes, materias primas que no hayan reaccionado y otros productos de reacción y cualquiera de los otros aditivos añadidos convencionalmente a las gasolinas como, por ejemplo, otros detergentes, dispersantes, antioxidantes, agentes anticongelantes, desactivadores de metales, aditivos de lubricidad, modificadores de la fricción, aditivos reductores de la turbidez, inhibidores de la corrosión, tintes, marcadores, enmiendas del octanaje, aditivos antirrecesión del asiento de las válvulas, estabilizantes, demulsificantes, antiespumantes, enmascaradores de olor, reforzantes de la conductividad, mejoradores de la combustión, etc."
- 35

Convenientemente, el aditivo de sal(es) de amonio cuaternario está presente en la composición de gasolina en una cantidad menor que 10 000 ppm, preferiblemente menor que 1000 ppm, preferiblemente menor que 500 ppm, preferiblemente menor que 350 ppm, preferiblemente menor que 250 ppm.

- 40 Convenientemente, el aceite a) portador cuando se usa está presente en la composición de gasolina en una cantidad menor que 10 000 ppm, 1000 ppm preferiblemente menor que 500 ppm, preferiblemente menor que 350 ppm, preferiblemente menor que 250 ppm.

- 45 Convenientemente, el aditivo d) de Mannich cuando se usa está presente en la composición de gasolina en una cantidad menor que 10 000 ppm, 1000 ppm preferiblemente menor que 500 ppm, preferiblemente menor que 350 ppm, preferiblemente menor que 250 ppm.

Preferiblemente, la composición proporciona en una base en peso, de 10 a 500 ppm de sal(es) (i) de amonio cuaternario y, cuando hay, 30 a 500 ppm de aceite (a) portador.

- 50 El o los compuestos (i) y, cuando hay, (ii) pueden añadirse por separado o pueden añadirse como un único paquete. Todas las referencias para tasas de tratamiento y relaciones de compuestos en la presente memoria se aplican a compuestos aditivos añadidos de manera separada o cuando se añaden como un paquete.

Composición de aditivo

Preferiblemente el(los) compuesto(s) (i) y (ii) (cuando (ii) está presente) y preferiblemente también cualquier compuesto aditivo de combustible adicional, presente para otros fines, se proporciona(n) como composición de aditivo, en un paquete de detergente común.

- La(s) sal(es) (i) de amonio cuaternario pueden estar presentes en un paquete de aditivos en una cantidad para proporcionar las propiedades necesarias y/o requeridas de manipulación y/o propiedades funcionales, en su uso. Típicamente, la(s) sal(es) (i) de amonio cuaternario (incluyendo materias primas que no hayan reaccionado, otros productos de reacción y disolvente de producción) está(n) presente(s) en una cantidad de un 10 en peso a un 60 % en peso, preferiblemente un 30 en peso a un 60 % en peso, basado en la composición total de aditivos.
- 5
- El aceite a) portador, cuando hay, puede encontrarse en una cantidad desde 2 en peso a 40 % en peso, basado en la composición total de aditivo.
- 10
- En un aspecto preferido, la composición de aditivo que puede usarse en la presente invención comprende además un disolvente. El disolvente puede ser un disolvente hidrocarbonado que tenga un punto de ebullición en el intervalo de 66 a 320°C. Los disolventes adecuados incluyen xileno, tolueno, trementina mineral, mezclas de disolventes aromáticos que hierven en el intervalo de 180 °C a 270 °C.
- 15
- Si está presente, la cantidad de disolvente que se tiene que 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 sobre una base en peso.
- En un aspecto preferido, una composición de aditivo útil en la presente invención comprende un disolvente y un codisolvente. El codisolvente puede estar presente típicamente en una cantidad de 1 - 10 %, preferiblemente 1 en peso - 2 % en peso. Los codisolventes adecuados incluyen alcoholes alifáticos (tales como CAS núm., 66455-17-2.
- 20
- Composiciones de aditivos útiles en la presente invención pueden contener un número de ingredientes minoritarios, añadidos con frecuencia para satisfacer requerimientos específicos del cliente. Incluidos entre estos están aditivos reductores de la turbidez, normalmente una resina de fenol formaldehído alcoxilada, añadida para minimizar la interacción de agua y evitar un aspecto turbio u opacificado de la composición de combustible y un inhibidor de la corrosión, normalmente del tipo que comprende una mezcla de uno o más ácidos grasos y/o aminas. Cualquiera o ambos pueden estar presentes en las composiciones de aditivos útiles en la presente invención en cantidades que oscilan de 0,1 a 5 % o 1 a 3% cada uno, basado en el peso total de la composición de aditivos.
- 25
- Otros ingredientes minoritarios que pueden añadirse incluyen antioxidantes, agentes anticongelantes, desactivadores de metales, aditivos de lubricidad, modificadores de la fricción, aditivos reductores de la turbidez, inhibidores de la corrosión, tintes, marcadores, enmiendas del octanaje, aditivos antirrecesión del asiento de las válvulas, estabilizantes, demulsificantes, antiespumantes, enmascaradores de olor, reforzantes de la conductividad y mejoradores de la combustión. Estos pueden añadirse en cantidades según la práctica convencional, oscilando típicamente de 0,001 %, hasta 2 o 3 %, en peso pasado del peso total de la composición de combustible.
- 30
- En términos generales, la cantidad total de dichos ingredientes funcionales minoritarios en la composición de aditivos no excederá de aproximadamente un 10 % en peso, más normalmente no excediendo de aproximadamente un 5 % en peso, basado en el peso total de la composición de aditivos.
- 35
- Dichos ingredientes adicionales podían añadirse en principio por separado a compuesto(s) (i) pero se prefiere por razones de conveniencia y consistencia de dosificación añadirlos con compuesto(s) (i) y - cuando están presentes, con compuestos (ii) - en una composición de aditivos común.
- 40
- Preferiblemente, el(los) compuesto(s) (i) y (ii) (cuando está(n) presente(s)) está(n) presente(s) en el combustible en el tanque de almacenamiento de combustible que provee al motor. Aunque podían mezclarse en el combustible en el tanque de almacenamiento, preferiblemente están presentes en el combustible a granel que se bombea al tanque de almacenamiento.
- 45
- Se describe una composición de aditivos como se describe o se define en la presente memoria, conteniendo la composición de aditivos:
- (i) una o más sales de amonio cuaternario como se define en el primer aspecto y
 - (ii) opcionalmente, uno o más componentes adicionales seleccionados de a) - e) descritos anteriormente.
- Método
- 50
- En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para controlar los depósitos en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa, comprendiendo el método añadir en la gasolina que se tiene que quemar:
- (i) una o más sales de amonio cuaternario como se define en el primer aspecto y

(ii) opcionalmente, uno o más componentes adicionales seleccionados de a) - e) descritos anteriormente.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un método para mejorar la eficacia de un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa, comprendiendo el método añadir en la gasolina que se tiene que quemar:

5 (i) una o más sales de amonio cuaternario como se define en el primer aspecto y

(ii) opcionalmente, uno o más componentes adicionales seleccionados de a) - e) descritos anteriormente.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un método para hacer funcionar un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa, comprendiendo el método añadir en la gasolina que se tiene que quemar:

(i) una o más sales de amonio cuaternario como se define en el primer aspecto y

10 (ii) opcionalmente, uno o más componentes adicionales seleccionados de a) - e) descritos anteriormente,

en donde el método proporciona uno o más de:

- economía de combustible mejorada
- mantenimiento reducido
- revisión o reemplazamiento de inyectores menos frecuente

15 • capacidad de conducción mejorada

• potencia mejorada

• aceleración mejorada

Uso

20 Se describe el uso de (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; añadidos a la gasolina para controlar los depósitos en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa.

25 Se describe el uso de (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; añadidos a la gasolina para mejorar la eficacia en un motor de gasolina de inyección directa de encendido por chispa.

30 Se describe el uso de una 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 chispa para proporcionar uno o más de:

- economía de combustible mejorada
- mantenimiento reducido
- revisión o reemplazamiento de inyectores menos frecuente
- capacidad de conducción mejorada

35 • potencia mejorada

• aceleración mejorada

En cualquier definición proporcionada 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 (i) de amonio cuaternario o la cantidad total de aceites (a) portadores.

40 La presente invención se describirá ahora a título de ejemplo solamente.

Ejemplos

Ejemplo 1

El aditivo A, el producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto de fórmula (B1) se preparó como sigue:

- 5 Se cargaron 523,88 g (0,425 mol) de PIBSA (fabricado de PIB PM 1000 y anhídrido maleico) y 373,02 g de Caromax 20 en un recipiente de 1 litro. Se agitó y se calentó la mezcla, en nitrógeno a 50 °C. Se añadieron 43,69 g (0,425 mol), DMAPA y se calentó la mezcla a 160 °C durante 5 horas, con eliminación simultánea de agua usando un aparato Dean-Stark. Se pensó que el aditivo A era aproximadamente un 60 % de material activo y un 40 % de disolvente.

[Nota: PIB en la presente memoria significa poliisobuteno; PIBSA significa anhídrido succínico sustituido con poliisobutenilo; DMAPA significa dimetilaminopropilamina]

10 Ejemplo 2

Se preparó aditivo B, un aditivo que comprende un aditivo de sal(es) de amonio cuaternario de la presente invención como sigue:

588,24 g (0,266 mol) de aditivo A mezclado con 40,66 g (0,266 mol) de salicilato de metilo con nitrógeno. Se agitó y se calentó la mezcla a 160 °C durante 16 horas.

- 15 La mezcla de producto de esta reacción se usó sin tratamiento adicional como aditivo B y contenía el aditivo de sal o sales de amonio cuaternario de la presente invención, junto con materias primas que no habían reaccionado, otros productos de reacción y disolvente. El contenido de disolvente de aditivo B era aproximadamente un 35 %.

Ejemplo 3

- 20 Se prepararon composiciones de gasolina que comprendían los aditivos enumerados en la tabla 2, añadidos a alícuotas todos retirados de un lote común de combustible de referencia DF12.

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

La tabla 1 muestra la especificación para el combustible de referencia DF12.

Tabla 1

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Método
RON	-	99,2	95,0	-	EN 25164
MON	-	88,9	85,0	-	EN 25163
Densidad 15 °C	kg/m ³	739,9	720,0	775,0	EN ISO 12185
Presión de vapor, DVPE	kPa	59,4	60,0	90,0	EN 13016-1
Destilación I.B.P. (punto de ebullición inicial, por sus siglas en inglés)	°C	32,4	-	-	EN ISO 3405
Dest. 70 °C	% v/v	27,1	22,0	50,0	EN ISO 3405
Dest. 100 °C	% v/v	44,9	46,0	71,0	EN ISO 3405
Dest. 150 °C	% v/v	85,0	75,0	-	EN ISO 3405
Destilación F.B.P. (punto de ebullición final, por sus siglas en inglés)	°C	197,8	-	210,0	EN ISO 3405
Dest., residuo	% v/v	1,0	-	2,0	EN ISO 3405
Benceno	% v/v	0,3	-	5,0	EN 236

ES 2 671 776 T3

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Método
Compuestos 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	
Compuestos oxigenados totales	% v/v	<0,1	-		
Contenido de oxígeno	% m/m	<0,1	-	2,7	
FIA	-	-	-		ASTM D 1319
Compuestos aromáticos	% v/v	31,2	-	42,0	
Olefinas	% v/v	6,2	-	18,0	
Compuestos 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.	>1200	360	-	EN ISO 7536
Goma no lavada	mg/100 ml	2,0	-	-	EN ISO 6246
Goma lavada con disolvente	mg/100 ml	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
Valor térmico neto	MJ/kg	42,923	-	-	ASTM D

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Método
					3338
Valor térmico neto	Btu/lb	18 450	-	-	ASTM D 3338

Ejemplo 4

5 Las composiciones 1 a 3 de combustible enumeradas en la tabla 1 se ensayaron según el método de ensayo de depósitos de la válvula de admisión CEC F-05-93.

Este método de ensayo se designa para evaluar la propensión de la gasolina o las formulaciones de aditivos de gasolinas a evitar los depósitos de la válvula de admisión en motores de inyección de combustible.

10 El motor es un motor de inyección de combustible mecánica/electrónica de árbol de levas superior de 2,3 litros de cuatro tiempos, cuatro cilindros, en línea. Después de rodaje (sólo nuevo motor) y comprobación, se hace funcionar el motor durante un periodo de 60 horas en condiciones cíclicas, simulando operación con arranques y paradas, con las válvulas de entrada fijadas 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 por el peso de los depósitos acumulados durante el ensayo de las válvulas de entrada y en términos de clasificación de depósitos de valor basándose en una escala de:

- 15 4,5 (depósitos en la válvula de entrada extremadamente pesados) a
10 (válvula de entrada limpia).

Los resultados se presentan como promedio, para 4 válvulas.

20 Pueden obtenerse detalles completos del método de ensayo CEC F-05-93 del CEC (Consejo Europeo de Coordinación para el desarrollo de ensayos de características de los lubricantes y de los combustibles para motores), que tiene su domicilio social en Bruselas, Bélgica).

Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Composición	Aditivo B (mg/litro)	Aditivo C (mg/litro)	Peso de válvula (mg/válvula)	Clasificación de las válvulas
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

25 Las cantidades indicadas anteriormente se refieren a los productos de reacción de los ejemplos 2 y 3 como tales incluyendo disolventes (cuando haya).

Ejemplo 5

Se preparó una segunda muestra de aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente intención, aditivo D.

Se preparó aditivo D de una manera similar a los aditivos descritos anteriormente, usando las siguientes materias

primas: PIB de PM 1000, (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 acabado contenía aproximadamente un 40 % de disolvente.

Ejemplo 6

- 5 El aditivo E era una amina sustituida con hidrocarbilo que comprendía aproximadamente un 45 % en peso de una poliisobutenamina con un peso molecular de 1000 y aproximadamente un 55 % en peso de disolvente. El aditivo E era un producto comercialmente disponible vendido con el nombre comercial Kerocom PIBA.

Ejemplo 7

Se preparó aditivo F como sigue.

- 10 Se agitó PIBSA procedente de PIB altamente reactivo p. m. 1000 (4712 g) con disolvente aromático (Caromax 20, 3337 g) en un reactor con camisa de aceite de 10 litros provisto de agitador de hélice, termómetro y trampa Dean & Stark. Se añadió una mezcla de polietileno poliamina de composición promedio aproximaba a tetraetileno pentamina (363,2 g, 1,92 mol) en una alícuota con agitación continua a 50 °C. Se observó una exoterma inmediata. Se calentó la mezcla de reacción a 160 °C durante tres horas al tiempo que se retiraba agua mediante una trampa Dean & Stark. Se obtuvieron 8343 g de un producto líquido pardo claro. Se encontró que el aditivo F contenía un 60 % de compuestos no volátiles y un 40 % de disolvente.

Ejemplo 8a

Se preparó aditivo G como sigue:

- 20 Se cargó fenol alquilado con PIB de PM 1000 (356,3 g, 0,326 mol) y Caromax 20 (185,7 g) en un reactor y se mezcló con agitación constante a temperatura ambiente por debajo de 30 grados centígrados con purga de nitrógeno. Después se cargó etilendiamina (19,6 g, 0,326 mol) al reactor. Se calentó la mezcla a una temperatura de 95 grados centígrados. Se cargó formalina (26,7 g, 0,326 mol, 36,6 % en peso de formaldehído en agua y metanol) al reactor durante 1 h a 95-100 grados centígrados. Se observó una exoterma suave. Después de la adición se mantuvo la mezcla a 95 grados centígrados durante 1 h. Se calentó para hacer hervir a reflujo la mezcla de reacción. La mezcla azeótropa de agua y disolvente se retiró de manera continua durante un periodo de 2 horas de duración. La temperatura se incrementó como se requirió para mantener la eliminación de agua, después se calentó gradualmente la mezcla de reacción a 150 grados centígrados. Se obtuvo el producto disuelto en Caromax 20 como una disolución ámbar clara (561,9 g). Se encontró que el aditivo G contenía un 65 % de compuestos no volátiles y un 35 % de disolvente.

Ejemplo 8b

- 35 El aditivo J es un compuesto de aceite portador, es decir, una polioxialquilenamina sustituida con hidrocarbilo que comprende aproximadamente un 53 % de compuestos no volátiles y un 47 % de disolvente. Esta poliéteramina era un producto comercial obtenido con el nombre comercial Ultrazol y comprendía una cadena principal de polipropilenglicol taponada 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 todos retirados de un lote común de combustible de referencia DF12.

- 40 El aditivo H es un compuesto a) de aceite portador, es decir, un poliéter de alcohol C10 lineal con 24 unidades de PO. El aditivo H no contenía disolventes.

La tabla 3 a continuación muestra la especificación para el combustible de referencia DF12.

Tabla 3

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Método
RON	-	96,6	95,0	-	EN ISO 5164
MON	-	86,9	85,0	-	EN ISO 5163
Densidad a 15 °C	kg/m ³	733,6	720,0	775,0	EN ISO 12185

ES 2 671 776 T3

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Método
DVPE	kPa	86,3	60,0	90,0	EN 13016-1
Destilación I.B.P.	°C	28,4	-	-	EN ISO 3405
Dest. 70 °C	% vol.	33,2	22,0	50,0	EN ISO 3405
Dest. 100 °C	% vol.	52,6	46,0	71,0	EN ISO 3405
Dest. 150 °C	% vol.	93,5	75,0	-	EN ISO 3405
Destilación F.B.P.	°C	182,4	-	210,0	EN ISO 3405
Dest. Residuo	% vol.	1,0	-	2,0	EN ISO 3405
Olefinas	% vol.	7,5	-	18,0	EN ISO 22854
Compuestos aromáticos	% vol.	32,1	-	42,0	EN ISO 22854
Compuestos 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
MTBE	% vol.	<0,1	-	15,00	EN ISO 22854
Compuestos 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	>1200	360	-	EN ISO 7536
Goma no lavada	mg/100 ml	5	-	-	EN ISO 6246
Goma lavada con disolvente	mg/100 ml	3	-	5	EN ISO 6246
Hidrógeno	% en peso	13,3	-	-	ASTM D 3343
Carbono	% en peso	86,35	-	-	ASTM D 3343

Parámetro	Unidades	Resultado	Mín.	Máx.	Método
Relación carbono / hidrógeno	-	6,49	-	-	ASTM D 3343
Relación hidrógeno/carbono	-	0,154	-	-	ASTM D 3343
Valor térmico neto	MJ/kg	42,678	-	-	ASTM D 3338
Valor térmico neto	Btu/lb	18 347	-	-	ASTM D 3338

Ejemplo 10

Las composiciones de combustible enumeradas en la tabla 4 se ensayaron según el método de ensayo de depósitos de la válvula de admisión CEC F-05-93 referido 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 válvula (mg/válvula)	Clasificación de las válvulas
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
8b	75	-	-	-	-	225	0,4	9,95

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

Ejemplo 11

Se preparó aditivo I, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención como sigue:

- 10 Se calentaron 33,9 kg (27,3 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 1000 a 90 °C. Se añadieron 2,79 kg (27,3 mol) de dimetilaminopropilamina y se agitó la mezcla a 90 a 100 °C durante 1 hora. Se aumentó la temperatura a 140 °C durante 3 horas con eliminación simultánea de agua. Se añadieron 25 kg de 2-etilhexanol, seguido por 4,15 kg de salicilato de metilo (27,3 moles) y se mantuvo la mezcla a 140 °C durante 9,5 horas.
- 15 Se encontró que el aditivo I contenía aproximadamente un 61 % de material no volátil y un 39 % de disolvente.

Ejemplo 12

Se preparó aditivo K, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue.

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

Ejemplo 13

Se preparó aditivo L, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

5 Se mezclaron 315,9 g (0,247 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 1000 con 66,45 g (0,499 mol) de 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol y 104,38 g de Caromax 20. Se calentó la mezcla a 200 °C con eliminación de agua. Se retiró el disolvente a vacío. Se hicieron reaccionar 288,27 g (0,191 mol) de este producto con 58,03 g (0,381 mol) de salicilato de metilo a 150 °C durante la noche y después se añadieron 230,9 g de Caromax 20.

Ejemplo 14

10 Se preparó aditivo M, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

15 Se calentaron 33,9 kg (27,3 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 1000 a 90 °C. Se añadieron 2,79 kg (27,3 mol) de dimetilaminopropilamina y se agitó la mezcla a 90 a 100 °C durante 1 hora. Se aumentó la temperatura a 140 °C durante 3 horas con eliminación simultánea de agua. Se añadieron 25 kg de 2-etilhexanol, seguido por 4,15 kg de salicilato de metilo (27,3 moles) y se mantuvo la mezcla a 140 °C durante 9,5 horas.

Ejemplo 15

Se preparó aditivo N, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

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

Ejemplo 16

25 Se preparó aditivo O, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

Se cargó un reactor 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-etilhexanoico. Se calentó la mezcla a 120 °C durante 4 horas. Se retiró oxalato de dimetilo en exceso a vacío y se añadieron 136,4 g de Caromax 20.

Ejemplo 17

30 Se preparó aditivo P, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

35 Se calentaron 251,48 g (0,192 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 1000 y 151,96 g de tolueno a 80 °C. Se añadieron 35,22 g (0,393 mol) de N,N-dimetil-2-etanolamina y se calentó la mezcla a 140 °C. Se añadieron 4 g de catalizador Amberlyst y se hizo reaccionar la mezcla durante la noche antes de filtración y eliminación de 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

Se preparó aditivo Q, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención como sigue:

40 Se hizo reaccionar un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 1300 con dimetilaminopropilamina usando un método 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. Se calentó la mezcla a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 19

45 Se preparó aditivo R, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

50 Se hizo reaccionar un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 2300 con dimetilaminopropilamina usando un método 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. Se calentó la mezcla a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 20

Se preparó aditivo S, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

5 Se hizo reaccionar un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 750 con dimetilaminopropilamina usando un método 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. Se calentó la mezcla a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 21

10 Se preparó aditivo T, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

Se calentaron 61,71 g (0,0484 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 1000 a 74 °C. Se añadieron 9,032 g (0,0485 mol) de dibutilaminopropilamina y se calentó la mezcla a 135 °C durante 3 horas con eliminación de agua. Se añadieron 7,24 g (0,0476 mol) de salicilato de metilo y se hizo reaccionar la mezcla durante la noche antes de la adición de 51,33 g de Caromax 20.

15 **Ejemplo 22** (no según la invención)

Se preparó aditivo U, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

20 Se calentaron 157,0 g (0,122 mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo con un PIB peso molecular de 1000 y 2-etilhexanol (123,3 g) a 140 °C. Se añadió salicilato de bencilo (28,0 g, 0,123 mol) y se agitó la mezcla a 140 °C durante 24 horas.

Ejemplo 23

Se preparó aditivo V, un aditivo de sal de amonio cuaternario que puede usarse en la presente invención como sigue:

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

Ejemplo 24

Combustible base

30 Se preparó un combustible base E5 98 RON mezclando un 95 % en volumen de una gasolina de referencia RF-83-A-91/B16 con un 5 % en volumen de etanol deshidratado desnaturalizado con ciclohexano. Los datos analíticos para la gasolina de referencia se proporcionan en la tabla 5.

Tabla 5 Análisis de RF-83-A-91/B16

Propiedad	Resultado
Densidad a 15 °C	750 kg/m ³
Presión de vapor Reid	60 kPa (598 mbar)
Destilación	
I.B.P.	35 °C
10% vol.	50 °C
50 % vol.	105 °C
90 % vol.	161 °C

ES 2 671 776 T3

Propiedad	Resultado
F.B.P.	207 °C
Composición	
Compuestos saturados	49,8 % vol.
Olefinas	12,5 % vol.
Compuestos aromáticos	37,7 % vol.
Azufre	7 mg/kg
Plomo	<0,001 g/l
RON	97,1
MON	86,2
RON = Índice de Octano Investigado (por sus siglas en inglés)	
MON = Índice de Octano Motor (por sus siglas en inglés)	

Combustible de ensayo

Se preparó un combustible de ensayo mezclando 320 mg/l de aditivo I en el combustible base. 320 mg/l de aditivo I es equivalente a aproximadamente 195 mg/l sobre una base no volátil.

5 Ensayos de motor GDI

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

Este ensayo fue diseñado para comprobar la capacidad de los combustibles y/o aditivos para mantener las cabezas de los inyectores de los motores GDI limpias. El motor usado es el VW Lupo 2002 de 1,4 litros - VW FSI 036.K / ARR / VW. Los detalles del motor son como sigue:

- 10
 - Número de cilindros: 4
 - Desplazamiento : 1398 cm³
 - Potencia Nom.: 77 kW
 - Torque Nom.: 130 Nm
 - Combustible : RON 98
- 15
 - Bujías : VAG 101 000 068 AA
 - Refrigerante : 50 % de agua / 50 % de G 12 litros VW TL 774/D

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

- 20

El ensayo utiliza un programa alternativo de 4 fases, incluyendo carga parcial con combustión estratificada y carga total a velocidad de torque máxima. Cada ciclo de 4 fases tiene un tiempo de funcionamiento de 30 min. La duración del ensayo es alrededor de 50 horas (= 100 ciclos). El consumo de combustible total es alrededor de 750 litros por ensayo. El aceite de motor seleccionado es LM Top Tec 4200 5W-30, un primer aceite de llenado para este tipo de motor.

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

Los depósitos se clasifican de manera visual, siguiendo una escala de 0 a 7.

0: Limpio o un número muy limitado de únicos puntos visibles

7: Superficie completamente cubierta con depósitos con espesor y superficie estructurada

5 La clasificación muestra la mejor superficie/formación de depósito existente denominada "mínima", el peor caso de formación de depósitos denominada "máxima" y un valor promedio, que refleja el aspecto global y la distribución de pocos y muchos depósitos.

10 La evaluación se realiza por un microscopio de barrido electrónico (SEM) que muestra la topografía y la distribución de los depósitos alrededor de, y en, el orificio de pulverización. También se realiza un análisis de los depósitos del inyector por análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés). En particular, el contenido de hierro se considera que es el parámetro más importante con boquillas nuevas y limpias que muestran valores alrededor de un 50 % de hierro e inyectores con muchos depósitos que muestran valores alrededor de un 5 % de hierro.

Los resultados se muestran en las tablas 6 y 7.

Tabla 6 Clasificación visual de los depósitos del orificio de la boquilla de inyección

	Mín.	Promedio	Máx.
Boquilla limpia	0	0	1
Referencia de 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
Promedio	0	0	0

15

Tabla 7 Análisis elemental EDX - % en peso de hierro

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

Ejemplo 25

ES 2 671 776 T3

Se realizó un segundo ensayo GDI como un ensayo de limpieza.

En este ejemplo, se preparó un lote diferente de combustible base E5 98 RON mezclando un 95 % en volumen de una gasolina de referencia RF-83-A-91/B17 con un 5 % en volumen de etanol deshidratado desnaturalizado con ciclohexano. Los datos analíticos para la gasolina de referencia se proporcionan en la tabla 8.

5 **Tabla 8 Análisis de RF-83-A-91/B17**

Propiedad	Resultado
Densidad a 15 °C	752,5 kg/m ³
Presión de vapor Reid	60 kPa (601 mbar)
Destilación	
I.B.P.	37 °C
10 % vol.	47 °C
50 % vol.	106 °C
90 % vol.	156 °C
F.B.P.	190 °C
Composición	
Compuestos saturados	49,2 % vol.
Olefinas	11,9 % vol.
Compuestos aromáticos	38,9 % vol.
Azufre	3 mg/kg
Plomo	<0,005 g/l
RON	97,7
MON	85,4
RON = Índice de Octano Investigado	
MON = Índice de Octano Motor	

Combustible de ensayo

Se preparó un combustible de ensayo mezclando 500 mg/l de aditivo I en el combustible base. 500 mg/l de aditivo I es equivalente a aproximadamente 305 mg/l sobre una base no volátil.

- 10 Un ensayo de motor del tipo descrito anteriormente fue realizado usando el ensayo de coquización de boquilla APL GDI del ejemplo 24, pero en vez de usar inyectores limpios al comienzo del ensayo, se usó una serie de inyectores sucios.

Los inyectores usados al comienzo del ensayo presentaron una clasificación visual promedio de 5.

Los resultados se muestran en las tablas 9 y 10.

Tabla 9 Clasificación visual de los depósitos del orificio de la boquilla de inyección

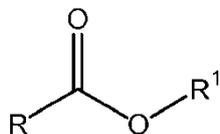
	Mín.	Promedio	Máx.
Boquilla limpia	0	0	1
Referencia de combustible base	6	7	7
Inyectores al comienzo del ensayo		5	
Boquilla 1	0	0	1
Boquilla 2	0	0	1
Boquilla 3	0	0	0
Boquilla 4	0	0	0
Promedio		0	

Tabla 10 Análisis elemental EDX - % en peso de hierro

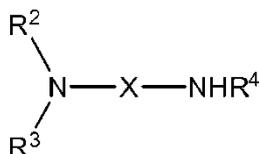
	% en peso de hierro
Boquilla limpia	50 %
Referencia de combustible base	5 %
Boquilla 1	52,56%
Boquilla 2	47,91%
Boquilla 3	50,38%
Boquilla 4	51,89%
Promedio	50,69%

REIVINDICACIONES

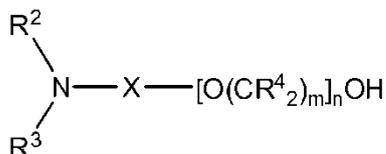
1. Una composición de gasolina que comprende, como aditivo, una o más sales (i) de amonio cuaternario formadas por la reacción de un compuesto de fórmula (A)



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



(B1)



(B2)

10 en donde R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo, opcionalmente sustituido; R¹ es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo que tiene hasta 36 átomos de carbono; R² y R³ son los mismos o diferentes grupos alquilo que tienen de 1 a 36 átomos de carbono; X es un grupo alquenoilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; n es de 0 a 20; m es de 1 a 5 y R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₃₆ y en donde el compuesto de fórmula (A) es 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.

2. Una composición de gasolina según la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico que tiene un pK_a de 3,5 o menor.

3. Una composición de gasolina según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico aromático sustituido.

20 4. Una composición de gasolina según cualquier reivindicación precedente, en donde el compuesto de fórmula (A) es salicilato de metilo.

5. Una composición de gasolina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto de fórmula (A) es oxalato de dimetilo.

25 6. Una composición de gasolina según cualquier reivindicación precedente, en donde la sal o la sales de amonio cuaternario se forma(n) por la reacción de un compuesto de fórmula (A) y un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1).

7. Una composición de gasolina según cualquier reivindicación precedente, en donde el agente acilante sustituido con hidrocarbilo es anhídrido succínico sustituido con poliisobutenilo.

30 8. Una composición de gasolina según cualquier reivindicación precedente, que comprende uno o más aditivos adicionales seleccionados de:

a) aceites portadores

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

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

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

e) ésteres aromáticos de un polialquilfenoxialcanol.

9. Una composición de gasolina según la reivindicación 8, en donde el componente (a) se selecciona de poliéteres y poliéteraminas.
10. Una composición de gasolina según la reivindicación 8, en donde el componente (d) comprende el producto de reacción de formaldehído, un etileno o polietileno poliamina y monoalquilfenol para-sustituido.
- 5 11. Un método para controlar depósitos y/o para mejorar la eficacia en un motor de gasolina de encendido por chispa, comprendiendo el método añadir a la gasolina que se tiene que quemar:
- (i) una o más sales de amonio cuaternario como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y
 - (ii) opcionalmente, uno o más componentes adicionales seleccionados de a) - e) como se define en la reivindicación 8, 9 o 10.