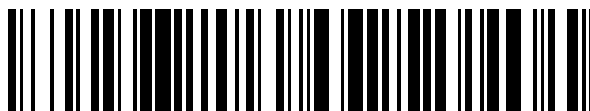


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 924**

51 Int. Cl.:

C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 1/2387 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2014** **PCT/GB2014/052309**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015** **WO15011505**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2014** **E 14744945 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018** **EP 3024914**

54 Título: **Reducción de depósitos internos de inyectores diésel (IDID)**

30 Prioridad:

26.07.2013 GB 201313400
03.02.2014 GB 201401825

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
26.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MULQUEEN, SIMON

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 673 924 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

Reducción de depósitos internos de inyectores diésel (IDID).

La presente invención se refiere al uso de una combinación de (a) el producto de reacción de un agente de acilación derivado de ácido carboxílico y una amina y (b) un aditivo de sal de amonio cuaternario para combatir los depósitos internos de inyectores diésel causados por residuos de carboxilato presentes como sales de metal o amonio en los inyectores de un motor diésel; en donde el agente de cuaternización utilizado para preparar el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) se selecciona del grupo que consiste en dialquil sulfatos; un éster de un ácido carboxílico; alquil haluros; bencil haluros; carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; y epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido o sus mezclas. En particular, el motor diésel es un motor diésel con sistemas combustibles de alta presión. Debido a la demanda del consumidor y a la legislación, los motores diésel en los últimos años se han vuelto mucho más eficientes desde el punto de vista energético. Demuestran mejor desempeño y tienen emisiones reducidas.

Estos avances en desempeño y emisiones fueron producidos por avances en el proceso de combustión. Para lograr la atomización de combustible necesaria para esta mejora de la combustión, se ha creado el equipo de inyección de combustible que usa presiones de inyección más altas y diámetros inferiores del orificio de la tobera del inyector de combustible. La presión del combustible en la tobera de inyección está ahora comúnmente en más de 1500 bar ($1,5 \times 10^8$ Pa). Para lograr estas presiones, el trabajo que se debe realizar en el combustible también aumenta la temperatura del combustible. Estas altas presiones y temperaturas pueden causar degradación del combustible. Asimismo, el momento, la cantidad y el control de la inyección de combustible son cada vez más precisos. Esta dosificación precisa del combustible debe mantenerse para lograr un desempeño óptimo.

Los motores diésel que tienen sistemas de combustible de alta presión pueden incluir, entre otros, motores diésel pesados y motores diésel más pequeños del tipo que se usa en autos para pasajeros. Los motores diésel pesados pueden incluir motores muy potentes como el diésel de la serie MTU 4000 que tiene 20 variantes de cilindros diseñados principalmente para buques y generación de potencia con potencias de hasta 4300 kW o motores como el Renault dXi 7 que tiene 6 cilindros y una potencia de aproximadamente 240kW. Un motor diésel de un auto para pasajeros típico es el Peugeot DW10 que tiene 4 cilindros y una potencia de 100 kW o menos, dependiendo de la variante.

En todos los motores diésel a los que hace referencia la presente invención, una característica común es un sistema combustible de alta presión. Típicamente, se utilizan presiones de más de 1350 bar ($1,35 \times 10^8$ Pa) pero a menudo pueden existir presiones de hasta 2000 bar (2×10^8 Pa) o más. Dos ejemplos no limitativos de dichos sistemas combustibles de alta presión son: el sistema de inyección de conducto común (*common rail*), en el que el combustible se comprime utilizando una bomba de alta presión que lo suministra a las válvulas de inyección de combustible a través de un conducto común; y el sistema de inyección unitaria que integra la bomba de alta presión y la válvula de inyección de combustible en un solo montaje, logrando así las más altas presiones de inyección posibles que exceden los 2000 bar (2×10^8 Pa). En ambos sistemas, en la presurización de combustible, el combustible se calienta, a menudo hasta temperaturas alrededor de 100°C o más.

En los sistemas de conducto común, el combustible se almacena a alta presión en el conducto acumulador central en acumuladores separados antes de enviarse a los inyectores. A menudo, parte del combustible calentado regresa al lado de baja presión del combustible o al tanque de combustible. En los sistemas de inyección unitarios, el combustible se comprime dentro del inyector con el fin de generar las altas presiones de inyección. Esto a su vez aumenta la temperatura del combustible. En ambos sistemas, el combustible está presente en el cuerpo del inyector antes de la inyección, en donde se calienta más debido al calor de la cámara de combustión. La temperatura del combustible en la punta del inyector puede ser de tanto como 250 - 350 °C.

Por lo tanto, el combustible se somete a presiones de 1350 bar ($1,35 \times 10^8$ Pa) hasta 2000 bar (2×10^8 Pa) y temperaturas de alrededor de 100°C a 350°C antes de la inyección, algunas veces recirculando dentro del sistema combustible, aumentando así el tiempo por el cual el combustible experimenta estas condiciones.

Un problema frecuente con los motores diésel es la suciedad del inyector, particularmente el cuerpo del inyector, y la tobera del inyector. La suciedad puede también ocurrir en el filtro de combustible. La suciedad en la tobera del inyector ocurre cuando la tobera se bloquea con depósitos del combustible diésel. La suciedad de los filtros de combustible puede estar relacionada con la recirculación del combustible nuevamente hacia el tanque de combustible. Los depósitos aumentan con la degradación del combustible. Los depósitos pueden adoptar la forma de residuos de tipo coque, lacas o residuos pegajosos o gomosos. Los combustibles diésel pueden volverse cada vez más inestables cuanto más se calientan, particularmente si se calientan bajo presión. Por consiguiente, los motores diésel que tienen sistemas combustibles de alta presión pueden causar mayor degradación del combustible. En los últimos años, la necesidad de reducir las emisiones ha llevado al rediseño continuo de los sistemas de inyección para ayudar a satisfacer metas de menos emisión. Esto ha generado inyectores cada vez más complejos y de menor tolerancia a los depósitos. El problema de la suciedad de los inyectores puede ocurrir cuando se usa cualquier tipo de combustibles diésel. No obstante, algunos combustibles pueden ser particularmente propensos a causar suciedad, o la suciedad puede ocurrir más rápidamente cuando se emplean estos combustibles. Por ejemplo, los combustibles que contienen biodiesel y aquellos que contienen especies metálicas pueden provocar mayores

depósitos. Cuando los inyectores se bloquean o se bloquean parcialmente, la administración del combustible es menos eficiente y el mezclado del combustible con el aire es deficiente. Con el tiempo, esto provoca una pérdida en la potencia del motor y mayores emisiones de escape, así como también economía del combustible deficiente.

5 Se sabe que los depósitos ocurren en los canales de pulverización del inyector, conduciendo a la reducción del flujo y a pérdida de potencia. A medida que el tamaño del orificio de la tobera del inyector se reduce, el impacto relativo de la acumulación de depósitos se torna más importante. También se sabe que los depósitos ocurren en la punta del inyector. Aquí afectan al patrón de pulverización de combustible y causan una combustión menos eficaz y mayores emisiones asociadas, además de un aumento en el consumo de combustible.

10 Además de estos depósitos "externos" del inyector en el orificio de la tobera y en la punta del inyector, que conducen a una reducción del flujo y pérdida de potencia, los depósitos pueden ocurrir dentro del cuerpo del inyector, causando más problemas. Estos depósitos pueden denominarse depósitos internos del inyector diésel (o IDID por sus siglas en inglés). Los IDID ocurren dentro del inyector en las partes móviles críticas. Pueden obstaculizar el movimiento de estas partes, afectando el ritmo y la cantidad de inyección de combustible. Dado que los motores diésel modernos operan bajo condiciones muy precisas, estos depósitos pueden tener un impacto significativo en el desempeño.

15 Los IDID causan una serie de problemas, como pérdida de potencia y reducción de economía de combustible debido a una dosificación del combustible menos óptima y a combustión. Inicialmente, el usuario puede experimentar problemas de arranque en frío y/u operación brusca del motor. Estos depósitos pueden provocar incrustaciones más graves en el inyector. Esto ocurre cuando los depósitos evitan que las piezas del inyector se muevan y por lo tanto el inyector deja de funcionar. Cuando varios o todos los inyectores se adhieren al motor, pueden fallar por completo.

Los presentes inventores han estudiado estos depósitos internos de los inyectores diésel y han descubierto que contienen una serie de componentes. No obstante, creen que la presencia de lacas y/o residuos de carboxilato provocan incrustaciones en el inyector.

25 Las lacas son depósitos de tipo barniz que son insolubles en combustible y en disolventes orgánicos comunes. Análisis hallaron que la presencia de algunas lacas contiene funcionalidad amida, y se ha sugerido que se forman debido a la presencia de especies que contienen amida de bajo peso molecular en el combustible.

30 Los residuos de carboxilato pueden estar presentes a partir de una serie de fuentes. Por residuos de carboxilato se entiende sales de ácidos carboxílicos. Pueden ser ácidos carboxílicos de cadena corta, pero más comúnmente están presentes residuos de ácido graso de cadena larga. Los residuos de ácido carboxílico pueden estar presentes como sales de amonio y/o metal. Ambos ácidos carboxílicos y metales pueden estar presentes en el combustible diésel de una serie de fuentes. Los ácidos carboxílicos comúnmente se añaden al combustible como aditivos de lubricidad y/o inhibidores de corrosión; pueden ocurrir debido a la oxidación del combustible y pueden formarse durante el proceso de combustión; los ácidos grasos residuales pueden estar presentes en ésteres metílicos de ácido graso incluidos como biodiesel; y también pueden estar presentes como productos secundarios en otros aditivos. Los derivados de ácidos grasos pueden también estar presentes y estos pueden reaccionar o descomponerse para formar ácidos carboxílicos.

Diversos metales pueden estar presentes en las composiciones combustibles. Esto puede deberse a la contaminación del combustible durante la fabricación, el almacenamiento, el transporte o el uso, o debido a la contaminación de los aditivos del combustible.

40 Las especies metálicas pueden también añadirse a los combustibles intencionalmente. Por ejemplo, los metales de transición a veces se añaden a catalizadores para combustible para mejorar el desempeño de los filtros particulados de diésel.

45 Los presentes inventores creen que una de las causas de la incrustación en el inyector ocurre cuando especies metálicas o de amonio reaccionan con especies de ácido carboxílico en el combustible. Un ejemplo de la incrustación en el inyector dio lugar a la contaminación con sodio del combustible. La contaminación con sodio puede ocurrir por una serie de razones. Por ejemplo, el hidróxido de sodio se puede utilizar en una etapa de lavado en el proceso de hidrodesulfurización y podría conducir a la contaminación. El sodio puede también estar presente debido al uso de inhibidores de corrosión que contienen sodio en los caños de escape. Otro ejemplo puede surgir de la presencia de calcio, por ejemplo, a partir de la interacción con o contaminación con un lubricante o de cloruro de calcio utilizado en proceso de secado de sal en refinerías. Otra contaminación metálica puede ocurrir, por ejemplo, durante el transporte debido al lecho de agua.

Se cree que la contaminación metálica del combustible diésel y la formación resultante de sales de carboxilato es una causa importante de adherencias en el inyector. La formación de sal es incluso otra causa importante de adherencias en el inyector.

55 Un planteamiento para combatir los IDID y las incrustaciones en el inyector provocados por sales de carboxilato consiste en tratar de eliminar la fuente de contaminación metálica y/o los ácidos carboxílicos, o en tratar de asegurar que los ácidos carboxílicos particularmente problemáticos sean eliminados. Esto no ha sido del todo exitoso, y existe

la necesidad de aditivos que proporcionen el control de los IDID.

Los aditivos para control de depósitos a menudo se incluyen en el combustible para combatir depósitos en la tobera del inyector o en la punta del inyector. Estos pueden denominarse en este documento "depósitos externos del inyector". Los aditivos además se usan para controlar los depósitos en los filtros de combustible de los vehículos. Sin embargo, se halló que los aditivos que se descubrió que son útiles para controlar los "depósitos externos" y los depósitos del filtro de combustible no son eficaces para controlar los IDID. Un desafío para el formulador de aditivos es proveer detergentes más eficaces.

El documento US2012/0010112 describe nuevos compuestos cuaternizados libres de ácidos y su uso como aditivos en combustibles y lubricantes.

- 10 El documento US2011/0302828 describe un aditivo de combustible diésel que es un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo o anhídrido, o un aditivo Mannich sustituido con hidrocarbilo con una distribución de peso molecular definida.

El documento US2013/0133243 describe compuestos de nitrógeno cuaternizado, su preparación y su uso como aditivos en combustibles y lubricantes.

- 15 El documento WO2011/110860 describe un método para reducir depósitos en un motor diésel, sometiendo a combustión en el motor, una composición combustible que comprende una combinación de aditivos.

Es un objeto de la presente invención dar a conocer usos que mejoren el desempeño de un motor diésel, especialmente un motor diésel que tiene un sistema combustible de alta presión, previniendo o reduciendo la formación de IDID y/o reduciendo o mejorando los IDID existentes. Es otro objeto de la invención dar a conocer usos que además faciliten el control de "depósitos externos de los inyectores" y/o depósitos de filtros de combustible. Reducir o prevenir la formación de depósitos puede considerarse como proporcionar un desempeño para "mantener limpio". Reducir o eliminar los depósitos existentes puede considerarse como proporcionar un desempeño para "limpiar". Es un objeto de la presente invención dar a conocer un desempeño para "mantener limpio" y/o "limpiar" en relación con los IDID. Es otro objeto proveer también desempeño para "mantener limpio" y/o "limpiar" en relación con depósitos externos del inyector y/o depósitos del filtro de combustible. La invención se expone en el conjunto de reivindicaciones anejas. La presente invención se refiere a combatir los depósitos internos de inyectores diésel causados por residuos de carboxilato. Se entiende que en combatir los depósitos internos del inyector diésel se incluye la prevención de la formación de depósitos, la reducción de la formación de depósitos y/o la eliminación de depósitos existentes. Por lo tanto, combatir los IDID puede hacer referencia a proporcionar un desempeño para "mantener limpio" y/o "limpiar".

La presente invención se refiere a combatir los depósitos internos del inyector diésel o IDID en los inyectores de un motor diésel. Este problema habitualmente ocurre en motores diésel modernos que tienen un sistema de combustible de alta presión. Preferiblemente, el motor diésel tiene un sistema de inyección de combustible que comprende un sistema de inyección de combustible de presión (HPFI). La presión del combustible puede ser mayor que 1350 bar, por ejemplo mayor que 1500 bar o mayor que 2000 bar. Preferiblemente, el motor diésel tiene un sistema de inyección de combustible que comprende un sistema de inyección de un conducto común o un sistema de inyección unitario, por ejemplo un inyector piezoeléctrico. El experto conoce bien dichos motores. En el sistema de inyección de un conducto común, el combustible se comprime empleando una bomba de alta presión que lo suministra a las válvulas de inyección de combustible a través de un conducto común. En el sistema de inyección unitario, la bomba de alta presión y la válvula de inyección del combustible están integradas en un solo montaje. Preferiblemente, el motor diésel tiene un sistema de inyección de combustible que comprende un sistema de inyección de conducto común. Por residuos de carboxilato se hace referencia a sales de ácidos carboxílicos. Estas pueden ser sales de ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos policarboxílicos. Pueden estar presentes mezclas de dos o más compuestos diferentes. Los ácidos pueden ser ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo que tienen menos de 8 átomos de carbono. Adecuadamente, los residuos de carboxilato son sales de ácidos mono y/o dicarboxílicos que tienen entre 8 y 40 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 40, y lo más preferiblemente 16 a 36 átomos de carbono. Los residuos de ácido pueden ser saturados o insaturados. Los residuos de carboxilato son adecuadamente los residuos de ácidos grasos del tipo que habitualmente se halla en combustibles diésel, por ejemplo como aditivos de lubricidad, inhibidores de corrosión o a partir de ésteres metílicos de ácido graso que se utilizan como biodiesel. Los residuos de carboxilato están presentes como sales de metal o amonio. Adecuadamente, están presentes como sales de metal. Pueden estar presentes como sales de metales de transición, por ejemplo sales de cobre o zinc. Más comúnmente, están presentes como sales de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, especialmente sales de metales alcalinos. A menudo están presentes como sales de sodio o calcio y particularmente como sales de sodio. Por lacas se entiende depósitos de tipo barniz insolubles en combustible. Los motivos para la presencia de estos depósitos no se entienden del todo, pero las especies que contienen amida de bajo peso molecular presentes en los aditivos de combustible o en los productos de reacción de aminas presentes en el combustible en los aditivos de combustible con ácidos carboxílicos como los descritos anteriormente se han sugerido como un factor contribuyente.

La presente invención combate los depósitos internos del inyector diésel causados por residuos de carboxilato. La

presente invención implica el uso de una combinación de aditivos para combatir los IDID. Uno de los aditivos utilizados es (a) el producto de reacción de un agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina. Estos pueden además denominarse en este documento en general como compuestos que contienen nitrógeno acilado. Los compuestos que contienen nitrógeno acilado adecuados se pueden preparar sometiendo a reacción un agente acilante de ácido carboxílico con una amina, y el experto en la técnica conoce dichos compuestos. En dichos compuestos, el agente acilante se une al compuesto amino a través de un enlace amonio imido, amido, amidina o aciloxi.

Los compuestos que contienen nitrógeno acilado preferidos son sustituidos con hidrocarbilo. El sustituyente hidrocarbilo puede estar o bien en la porción derivada del agente acilante de ácido carboxílico de la molécula o en la porción derivada de la amina de la molécula, o en ambas. Preferiblemente, no obstante, está en la porción del agente acilante. Una clase preferida de compuestos que contienen nitrógeno acilado adecuada para uso en la presente invención son aquellos formados por la reacción de un agente acilante que tiene un sustituyente hidrocarbilo de por lo menos 8 átomos de carbono y un compuesto que comprende por lo menos un grupo amina primario o secundario.

El agente acilante puede ser un ácido mono o policarboxílico (o su equivalente reactivo) por ejemplo un ácido succínico o anhídrido ftálico o propiónico sustituido.

Los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo adecuados y los medios para prepararlos se conocen en la técnica. Por ejemplo un método común para preparar un agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo es con la reacción de anhídrido maleico con una olefina, usando una ruta de cloración o una ruta térmica (la llamada reacción "eno").

Ilustrativos de grupos basados en sustituyentes hidrocarbilo que contienen por lo menos ocho átomos de carbono son n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, tetrapropenilo, n-octadecilo, oleilo, clorooctadecilo, tricontanilo, etc. Los sustituyentes basados en hidrocarbilo pueden prepararse a partir de homo o interpolímeros (p. ej., copolímeros, terpolímeros) de mono- y di-olefinas que tienen 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-monoolefinas. Alternativamente, el sustituyente puede prepararse a partir de otras fuentes, por ejemplo, alquenos de alto peso molecular monoméricos (p. ej., 1-tetra-conteno), fracciones de petróleo alifáticas, por ejemplo ceras de parafina y sus análogos craqueados, aceites blancos, alquenos sintéticos, por ejemplo producidos por el proceso Ziegler-Natta (p. ej., grasas de poli(etileno)) y otras fuentes conocidas por aquellos con experiencia en la técnica. Cualquier insaturación en el sustituyente puede, si se desea, reducirse o eliminarse por hidrogenación de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica.

El término "hidrocarbilo", tal como se emplea en la presente memoria, ilustra un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter hidrocarbonado predominantemente alifático. Los grupos basados en 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 altere en forma significativa el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Los sustituyentes basados en hidrocarbilo preferidos son de carácter hidrocarbonado puramente alifático y no contienen dichos grupos.

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

El sustituyente hidrocarbilo en dichos agentes acilantes preferiblemente comprende por lo menos 10, más preferiblemente por lo menos 12, por ejemplo por lo menos 30 o por lo menos 40 átomos de carbono. Puede comprender hasta aproximadamente 200 átomos de carbono. Preferiblemente, el sustituyente hidrocarbilo del agente acilante tiene un peso molecular promedio en número (Mn) entre 170 y 2800, por ejemplo entre 250 y 1500, preferiblemente entre 500 y 1500 y más preferiblemente entre 500 y 1100. Se prefiere especialmente un Mn de 700 a 1300. En una realización particularmente preferida, el sustituyente de hidrocarbilo tiene un peso molecular promedio en número de 700 - 1000, preferiblemente 700 - 850, por ejemplo 750.

El agente acilante derivado de ácido carboxílico puede comprender una mezcla de compuestos. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de compuestos que tengan diferentes sustituyentes hidrocarbilo. En algunas realizaciones, el agente acilante puede tener más de un sustituyente hidrocarbilo. En dichas realizaciones, cada sustituyente hidrocarbilo puede ser igual o diferente.

Los sustituyentes basados en hidrocarbilo preferidos son poliisobutenos. El experto en la técnica conoce bien dichos compuestos.

Los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo preferidos son anhídridos poliisobutenil succínicos. Estos compuestos comúnmente se denominan "PIBSA" y son conocidos por el experto en la técnica.

Los poliisobutenos convencionales y los llamados poliisobutenos "altamente reactivos" son adecuados para uso en la invención. Los poliisobutenos altamente reactivos en este contexto se definen como poliisobutenos en los que por lo menos 50%, preferiblemente 70% o más, de los doble enlaces olefínicos terminales son del tipo vinilideno descrito en el documento EP0565285. Los poliisobutenos particularmente preferidos son aquellos que tienen más de 80% en mol y hasta 100% en mol de grupos vinilideno terminales, como aquellos descritos en el documento US7291758. Los poliisobutenos preferidos tienen los intervalos de peso molecular preferidos descritos anteriormente para sustituyentes hidrocarbilo en general.

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

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

Las olefinas internas a veces se conocen como olefinas isomerizadas y se pueden preparar a partir de alfa olefinas mediante un procedimiento de isomerización conocido en la técnica, o están disponibles de otras fuentes. El hecho de que también se conozcan como olefinas internas refleja que no necesariamente tienen que prepararse por isomerización.

Los agentes acilantes derivados de ácido carboxílico preferidos para uso en la preparación del aditivo (a) de la presente invención son anhídridos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o PIBSA. Los PIBSA especialmente preferidos son aquellos que tienen un peso molecular PIB (Mn) de 300 a 2800, preferiblemente de 450 a 2300, más preferiblemente de 500 a 1300.

Para preparar el aditivo (a), el agente acilante derivado de ácido carboxílico se somete a reacción con una amina. Adecuadamente, se somete a reacción con una amina primaria o secundaria. Los ejemplos de algunas aminas adecuadas se describirán ahora.

Los compuestos amina útiles para la reacción con los agentes acilantes incluyen polialquileno poliaminas de la fórmula general:



en donde cada R^3 se selecciona en forma independiente entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo que contiene hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, con la salvedad que por lo menos un R^3 sea un átomo de hidrógeno, n sea un número entero entre 1 y 10 y U sea un grupo alquileo C1-18. Preferiblemente, cada R^3 se selecciona en forma independiente entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo y sus isómeros. Lo más preferiblemente, cada R^3 es etilo o hidrógeno. U es preferiblemente un grupo alquileo C1-4, lo más preferiblemente etileno.

Otras aminas útiles incluyen poliaminas sustituidas heterocíclicas como poliaminas sustituidas con hidroxialquilo en donde las poliaminas son como se describió previamente y el sustituyente heterocíclico se selecciona entre heterociclos alifáticos y aromáticos que contienen nitrógeno, por ejemplo piperazinas, imidazolin, pirimidinas, morfolinas y sus derivados.

Otras aminas útiles para reacción con agentes acilantes incluyen 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 precedentemente y oscila entre 2 y 8.

Los ejemplos específicos de polialquileo poliaminas incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, tri(tri-metileno)tetramina, pentaetilenhexamina, hexaetilen-heptamina, 1,2-propilendiamina y sus mezclas. Otros materiales comercialmente disponibles que comprenden mezclas complejas de poliaminas también se pueden utilizar. Por ejemplo, etileno poliaminas superiores que opcionalmente contienen todo o parte de lo anterior, además de fracciones de ebullición superiores que contienen 8 o más átomos de nitrógeno, etc. Los ejemplos específicos de poliaminas sustituidas con hidroxialquilo incluyen N-(2-hidroxietil) etilen diamina, N,N'-bis(2-hidroxietil) etilen diamina, N-(3-hidroxibutil) tetrametilen diamina, etc. Los ejemplos específicos de las poliaminas sustituidas heterocíclicas (2) son N-2-aminoetil piperazina, N-2 y N-3 amino propil morfolina, N-3(dimetil amino) propil piperazina, 2-heptil-3-(2-aminopropil) imidazolina, 1,4-bis (2-aminoetil) piperazina, 1-(2-hidroxi etil) piperazina y 2-heptadecil-1-(2-hidroxietil)-imidazolina, etc. Los ejemplos específicos de las poliaminas aromáticas (3) son las diversas fenilendiaminas isoméricas, las diversas naftalendiaminas isoméricas, etc.

Las aminas preferidas son polietilen poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina,

tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilen-heptamina y sus mezclas e isómeros.

En realizaciones preferidas, el producto de reacción del agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina incluye por lo menos un grupo amina primario o secundario.

5 Un compuesto que contiene nitrógeno acilado preferido para uso en la presente invención se prepara sometiendo a reacción un agente acilante derivado de ácido succínico sustituido con poli(isobuteno) (p. ej., anhídrido, ácido, éster, etc.) en donde el sustituyente poli(isobuteno) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) entre 170 y 2800 con una mezcla de etilenpoliaminas que tiene 2 a aproximadamente 9 átomos de amino nitrógeno, preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 8 átomos de nitrógeno, por etilenpoliamina y aproximadamente 1 a aproximadamente 8 grupos etileno. Estos compuestos de nitrógeno acilados se forman adecuadamente por la
10 reacción de una relación molar del agente de acilación:compuesto amino de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:5, más preferiblemente de 2:1 a 1:2 y lo más preferiblemente de 2:1 a 1:1. En realizaciones especialmente preferidas, los compuestos de nitrógeno acilado se forman por la reacción del agente acilante al compuesto amino 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. El experto en la técnica conoce los compuestos amino acilados de este tipo y su
15 preparación, y se describen, por ejemplo, en los documentos EP0565285 y US5925151.

En realizaciones especialmente preferidas, el aditivo que contiene nitrógeno acilado (a) comprende el producto de reacción de un ácido succínico o anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno y una polietilen poliamina para formar un detergente de succinimida. Las polietilen poliaminas preferidas incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilen-heptamina y sus mezclas e isómeros.
20 Adecuadamente, el sustituyente poliisobuteno del ácido succínico o anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno posee un peso molecular promedio en número entre 500 y 2000, preferiblemente entre 500 y 1500, más preferiblemente entre 500 y 1100, adecuadamente entre 600 y 1000, preferiblemente entre 700 y 800, por ejemplo aproximadamente 750.

El aditivo que contiene nitrógeno acilado (a) puede comprender una mezcla de dos o más compuestos.

25 En el aditivo utilizado en la presente invención, preferiblemente por lo menos 50% en peso del aditivo posee un peso molecular promedio en número de más de 400, preferiblemente por lo menos 70% de las moléculas, más preferiblemente por lo menos 90%, preferiblemente por lo menos 95%, adecuadamente por lo menos 97%.

Un método adecuado para medir la distribución de peso molecular del aditivo es GPC que usa estándares de poliestireno.

30 El experto en la técnica apreciará que los aditivos de detergente de succinimida sustituida con poliisobuteno típicamente contienen una mezcla compleja de compuestos. Dichos compuestos por lo general se preparan sometiendo a reacción poliisobuteno (PIB) con anhídrido maleico (MA) para formar un anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno (PIBSA), que luego se somete a reacción con la poliamina (PAM) para formar una succinimida sustituida con poliisobuteno (PIBSI). En la reacción del PIB con MA, más de un MA puede reaccionar con cada PIB y
35 puede quedar algo de PIB sin reaccionar. Cada molécula de PIBSA puede reaccionar con una o más moléculas de PAM como se describió anteriormente. Al variar las relaciones de los distintos materiales de partida y al incluir etapas de purificación intermedias se puede afectar la relación de los distintos componentes del material aditivo final.

El aditivo de sal de amonio cuaternario (b) para uso en la presente invención es adecuadamente el producto de reacción de una especie que contiene nitrógeno que tiene por lo menos un grupo amina terciario y un agente de
40 cuaternización.

Preferiblemente, la especie que contiene nitrógeno se selecciona entre:

1. (i) el producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que comprende por lo menos un grupo amina terciario y una amina primaria, amina secundaria o un grupo alcohol;
2. (ii) un producto de reacción Mannich que comprende un grupo amina terciario; y
- 45 3. (iii) una amina sustituida con polialquileno que tiene por lo menos un grupo amina terciario.

Los ejemplos de sales de amino cuaternario y los métodos para prepararlas se describen en las siguientes patentes, que se incorporan al presente documento por referencia, US2008/0307698, US2008/0052985, US2008/0113890 y US2013/031827.

50 El componente (i) se puede considerar el producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante y que además tiene un grupo amino terciario.

Cuando la especie que contiene nitrógeno incluye el componente (i), el agente acilante sustituido con hidrocarbilo es preferiblemente un ácido mono o policarboxílico (o su equivalente reactivo) por ejemplo un ácido succínico, ftálico o

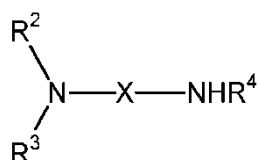
propiónico sustituido.

Preferiblemente, cuando la especie que contiene nitrógeno incluye el componente (i), el componente (i) es diferente del aditivo (a).

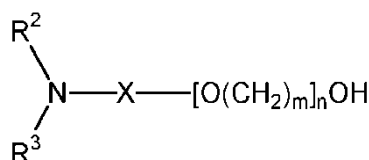
5 Los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo preferidos para uso en la preparación del componente (i) son como se define en relación con el aditivo (a).

Los ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que además tienen un grupo amino terciario pueden incluir, entre otros, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina. Los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que además tienen un grupo amino terciario pueden además incluir
10 compuestos heterocíclicos sustituidos con amino alquilo tales como 1-(3-aminopropil)imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina y 3'-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Otros tipos de compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que tienen un grupo amino terciario incluyen alcanolaminas, entre ellas, trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminoetanol,
15 N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietyl)amina, N,N,N-tris(hidroxietyl)amina, N,N,N-tris(aminoetyl)amina, N,N-dibutilaminopropilamina y N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietyl-bisaminoetiléter; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina; N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina; N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil 1,3-propanodiamina; 2-(2-dimetilaminoetoxy)etanol y N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina.

20 En algunas realizaciones preferidas, el componente (i) comprende un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un agente acilante y una amina de fórmula (I) o (II):



(I)



(II)

25 en donde R^2 y R^3 son grupos alquilo, alquénilo o arilo iguales o diferentes que tienen entre 1 y 22 átomos de carbono; X es un enlace o es un grupo alquénilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono; n es entre 0 y 20; m es entre 1 y 5; y R^4 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{22} .

30 Cuando se usa un compuesto de fórmula (I), R^4 es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{16} , preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{10} , más preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_6 . Cuando R^4 es alquilo, puede ser de cadena lineal o ramificado. Puede sustituirse, por ejemplo, con un sustituyente hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, R^4 no es un grupo alquilo sustituido. Más preferiblemente, R^4 se selecciona entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y sus isómeros. Lo más preferiblemente, R^4 es hidrógeno.

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

35 Preferiblemente, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo se somete a reacción con un compuesto diamina de fórmula (I).

40 R^2 y R^3 son grupos alquilo, alquénilo o arilo iguales o diferentes que tienen entre 1 y 22 átomos de carbono. En algunas realizaciones, R^2 y R^3 pueden unirse entre sí para formar una estructura anular, por ejemplo un resto piperidina, imidazol o morfolina. Por lo tanto, R^2 y R^3 pueden unirse para formar un resto aromático y/o heterocíclico. R^2 y R^3 pueden ser grupos alquilo o alquénilo ramificados. Cada uno puede estar sustituido, por ejemplo con un sustituyente hidroxilo o alcoxi.

Preferiblemente, cada uno de R^2 y R^3 es independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{16} , preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{10} . R^2 y R^3 pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o un isómero de cualquiera de estos. Preferiblemente, R^2 y R^3 son cada uno en forma independiente alquilo C_1 a C_4 . Preferiblemente, R^2 es metilo. Preferiblemente, R^3 es metilo.

45 X es un enlace o un grupo alquénilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono. En realizaciones preferidas, cuando X es un grupo alquénilo, este grupo puede ser de cadena lineal o ramificado. El grupo alquénilo puede incluir una estructura cíclica. Puede estar opcionalmente sustituido, por ejemplo, con un sustituyente hidroxilo o alcoxi.

X es preferiblemente un grupo alquénilo que tiene 1 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 12 átomos de

carbono, más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 2 a 6 átomos de carbono o 2 a 5 átomos de carbono. Lo más preferiblemente X es un grupo etileno, propileno o butileno, especialmente un grupo propileno.

Los ejemplos de compuestos de fórmula (I) adecuados para uso en la presente invención incluyen 1-aminopiperidina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 1-(3-aminopropil)-2-pipecolina, 1-metil-(4-metilamino)piperidina, 4-(1-pirrolidinil)piperidina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, 2-(2-aminoetil)-1-metilpirrolidina, N,N-dietiletilendiamina, N,N-dimetiletilendiamina, N,N-dibutiletilendiamina, N,N-dietil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N,N'-trimetiletilendiamina, N,N-dimetil-N'-etiletilendiamina, N,N-dietil-N'-metiletilendiamina, N,N,N'-triethyletilendiamina, 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilaminopropilamina, 3-dibutylaminopropilamina, N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina, N,N,2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina, 2-amino-5-dietilaminopentano, N,N,N',N'-tetraetildietilentriamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina), 1-(3-aminopropil)imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina, 3,3-aminobis(N,N-dimetilpropilamina) o sus combinaciones.

En algunas realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (I) se selecciona entre N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dietil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletilendiamina, N,N-dietiletilendiamina, N,N-dibutiletilendiamina o sus combinaciones.

Los ejemplos de compuestos de fórmula (II) adecuados para uso en la presente invención incluyen alcanolaminas, entre ellas trietanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, triisopropanolamina, 1-[2-hidroxietil]piperidina, 2-[2-(dimetilamina)etoxi]-etanol, N-etildietanolamina, N-metildietanolamina, N-butildietanolamina, N,N-dietilaminoetanol, N,N-dimetil amino-etanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina; N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina; N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil 1,3-propanodiamina; 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol y N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina.

En algunas realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (B2) se selecciona entre Triisopropanolamina, 1-[2-hidroxietil]piperidina, 2-[2-(dimetilamina)etoxi]-etanol, N-etildietanolamina, N-metildietanolamina, N-butildietanolamina, N,N-dietilaminoetanol, N,N-dimetilaminoetanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol o sus combinaciones.

Un compuesto especialmente preferido de fórmula (I) es N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (dimetilaminopropilamina).

La preparación de algunos aditivos de sal de amonio cuaternario adecuados en los que la especie que contiene nitrógeno incluye el componente (i) se describe en los documentos WO 2006/135881 y WO2011/095819.

El componente (ii) es un producto de la reacción Mannich que tiene una amina terciaria. La preparación de sales de amonio cuaternario formadas a partir de especies que contienen nitrógeno que incluyen el componente (ii) se describe en el documento US 2008/0052985.

El producto de la reacción Mannich que tiene un grupo amina terciario se prepara a partir de la reacción de un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído y una amina.

El sustituyente hidrocarbilo del fenol sustituido con hidrocarbilo puede tener 6 a 400 átomos de carbono, adecuadamente 30 a 180 átomos de carbono, por ejemplo 10 o 40 a 110 átomos de carbono. Este sustituyente de hidrocarbilo puede derivar de una olefina o una poliolefina. Las olefinas útiles incluyen alfaolefinas, tales como 1-deceno, que se comercializan.

Las poliolefinas que pueden formar el sustituyente hidrocarbilo se pueden preparar polimerizando monómeros de olefina por métodos de polimerización conocidos y también comercializados.

Algunas poliolefinas preferidas incluyen poliisobutilenos que tienen un peso molecular promedio en número de 400 a 3000, en otro caso de 400 a 2500 y en otro caso de 400 o 500 a 1500.

El fenol sustituido con hidrocarbilo se puede preparar alquilando fenol con una olefina o poliolefina descrita anteriormente, tal como un poliisobutileno o polipropileno, utilizando métodos de alquilación conocidos.

En algunas realizaciones, el fenol puede incluir un sustituyente alquilo de peso molecular inferior, por ejemplo un fenol que porta una o más cadenas alquilo que tienen un total de menos de 28 átomos de carbono, preferiblemente menos de 24 átomos de carbono, más preferiblemente menos de 20 átomos de carbono, preferiblemente menos de 18 átomos de carbono, preferiblemente menos de 16 átomos de carbono y lo más preferiblemente menos de 14 átomos de carbono.

Se puede preferir un monoalquil fenol, adecuadamente que tenga entre 4 y 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 18, más preferiblemente entre 8 y 16, especialmente entre 10 y 14 átomos de carbono, por ejemplo un fenol que tenga un sustituyente alquilo C12.

El aldehído utilizado para formar el detergente Mannich puede tener 1 a 10 átomos de carbono, y es en general

formaldehído o su equivalente reactivo tal como formalina o paraformaldehído.

La amina utilizada para formar el detergente Mannich puede ser una monoamina o una poliamina.

5 Los ejemplos de monoaminas incluyen, aunque sin limitarse a ello, etilamina, dimetilamina, dietilamina, n-butilamina, dibutilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metillaurilamina, oleilamina, N-metil-octilamina, dodecilamina, dietanolamina, morfolina y octadecilamina.

Las poliaminas adecuadas se pueden seleccionar entre cualquier compuesto que incluya dos o más grupos amina. Las poliaminas adecuadas incluyen polialquilenpoliaminas, por ejemplo en donde el componente alquilen tiene 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, lo más preferiblemente 2 a 3 átomos de carbono. Las poliaminas preferidas son polietilenpoliaminas.

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

En realizaciones especialmente preferidas, la amina utilizada para formar el detergente Mannich comprende una diamina. Adecuadamente, incluye una amina primaria o secundaria que participa en la reacción Mannich y es adicional a la amina terciaria.

15 En realizaciones preferidas, el componente (ii) comprende el producto directamente obtenido de una reacción Mannich y que comprende una amina terciaria. Por ejemplo, la amina puede comprender una sola amina primaria o secundaria que cuando se somete a la reacción Mannich forma una amina terciaria que es capaz de cuaternizarse. Alternativamente, la amina puede comprender una amina primaria o secundaria capaz de participar en la reacción Mannich y también una amina terciaria capaz de cuaternizarse. No obstante, el componente (ii) puede comprender
20 un compuesto que se ha obtenido de una reacción Mannich y posteriormente sometido a reacción para formar una amina terciaria, por ejemplo una reacción Mannich puede producir una amina secundaria que luego se alquila para formar una amina terciaria.

La preparación de los aditivos de sal de amonio cuaternario en donde la especie que contiene nitrógeno incluye el componente (iii) se describe, por ejemplo, en el documento US 2008/0113890.

25 Las aminas sustituidas con polialqueno que tienen por lo menos un grupo amino terciario de la presente invención pueden derivar de un polímero de olefina y una amina, por ejemplo amoniaco, monoaminas, poliaminas o sus mezclas. Se pueden preparar mediante una diversidad de métodos, tales como aquellos descritos y a los que se hace referencia en el documento US 2008/0113890.

30 Los métodos de preparación adecuados incluyen, aunque sin limitarse a ello: someter a reacción un polímero de olefina halogenado con una amina; someter a reacción una olefina hidroformilada con una poliamina e hidrogenar el producto de reacción; convertir un polialqueno en el correspondiente epóxido y convertir el epóxido en la amina sustituida con polialquilen por aminación reductora; hidrogenación de un β -aminonitrilo; e hidroformilar un polibuteno o poliisobutileno en presencia de un catalizador, CO y H₂ a presión y temperatura elevadas.

35 Los monómeros de olefina de los cuales derivan los polímeros de olefina incluyen monómeros de olefina polimerizables caracterizados por la presencia de uno o más grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-octeno, 1,3-butadieno e isopreno.

Los monómeros de olefina son habitualmente olefinas terminales polimerizables. No obstante, los monómeros de olefina internos polimerizables también se pueden utilizar para formar los polialquenos.

Adecuadamente, el sustituyente polialquilen de la amina sustituida con polialqueno deriva de un poliisobutileno.

40 Las aminas que se pueden utilizar para preparar la amina sustituida con polialquilen incluyen amoniaco, monoaminas, poliaminas o sus mezclas, incluidas mezclas de diferentes monoaminas, mezclas de diferentes poliaminas y mezclas de monoaminas y poliaminas (que incluyen diaminas). Las aminas incluyen aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas. Las aminas preferidas en general se sustituyen con por lo menos un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 30 átomos de carbono. Los radicales hidrocarbonados alifáticos saturados se prefieren particularmente.
45

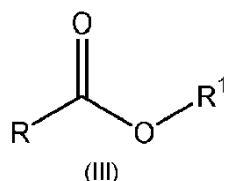
Las monoaminas y poliaminas adecuadamente incluyen por lo menos un grupo amina primario o secundario.

50 Los ejemplos de aminas sustituidas con polialqueno pueden incluir: poli(propileno)amina, poli(buteno)amina, N,N-dimetilpoliisobutilenoamina; N-polibutenomorfolina, N-poli(buteno)etilenodiamina, N-poli(propileno)trimetilenodiamina, N-poli(buteno)dietilenotriamina, N',N'-poli(buteno)tetraetilenopentamina y N,N-dimetil-N'poli(propileno)-1,3 propilenodiamina. El peso molecular promedio en número de las aminas sustituidas con polialquilen puede oscilar entre 500 y 5000, o entre 500 y 3000, por ejemplo entre 1000 y 1500.

Cualquiera de las aminas sustituidas con polialquilen anteriores, que son aminas primarias o secundarias, puede alquilarse a aminas terciarias usando agentes de alquilación. El experto en la técnica conoce los agentes de

alquilación adecuados y el método que los usa. Para formar aditivos de sal de amonio cuaternario útiles en la presente invención, la especie que contiene nitrógeno que tiene un grupo amina terciario se somete a reacción con un agente de cuaternización.

El agente de cuaternización utilizado para preparar el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) se selecciona del grupo que consiste en dialquil sulfatos, un éster de un ácido carboxílico; alquil haluros; bencil haluros; carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; y epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido o sus mezclas. En algunas realizaciones preferidas, los agentes cuaternizantes utilizados para formar los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención son ésteres. Los agentes cuaternizantes éster preferidos son compuestos de fórmula (III):



en donde R es un grupo alquilo, alquenilo, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido y R¹ es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo C1 a C22. El compuesto de fórmula (III) es adecuadamente un éster de un ácido carboxílico capaz de reaccionar con una amina terciaria para formar una sal de amonio cuaternario. Los agentes cuaternizantes adecuados incluyen ésteres de ácidos carboxílicos que tienen un pKa de 3,5 o menos. El compuesto de fórmula (III) es preferiblemente un éster de un ácido carboxílico seleccionado entre un ácido carboxílico aromático sustituido seleccionado entre un ácido carboxílico aromático sustituido, un ácido α-hidroxicarboxílico y un ácido policarboxílico.

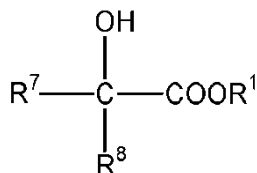
En algunas realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (III) es un éster de un ácido carboxílico aromático sustituido y por lo tanto R es un grupo arilo sustituido.

Preferiblemente, R es un grupo arilo sustituido que tiene 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo fenilo o naftilo, lo más preferiblemente un grupo fenilo. R está adecuadamente sustituido con uno o más grupos seleccionados entre carboalcoxi, nitro, ciano, hidroxilo, SR₅ o NR₅R₆. Cada uno de R₅ y R₆ puede ser hidrógeno o grupos alquilo, alquenilo, arilo o carboalcoxi sustituidos. Preferiblemente, cada uno de R₅ y R₆ es hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C22 opcionalmente sustituido, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C16, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C10, más preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C4. Preferiblemente, R₅ es hidrógeno y R₆ es hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C4. Lo más preferiblemente, R₅ y R₆ son ambos hidrógeno. Preferiblemente, R es un grupo arilo sustituido con uno o más grupos seleccionados entre hidroxilo, carboalcoxi, nitro, ciano y NH₂. R puede ser un grupo arilo poli-sustituido, por ejemplo trihidroxifenilo. Preferiblemente, R es un grupo arilo mono-sustituido. Preferiblemente, R es un grupo arilo orto sustituido. Adecuadamente, R está sustituido con un grupo seleccionado entre OH, NH₂, NO₂ o COOMe. Preferiblemente, R está sustituido con un grupo OH o NH₂. Adecuadamente, R es un grupo arilo sustituido con hidroxilo. Lo más preferiblemente, R es un grupo 2-hidroxifenilo.

Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo o alquilarilo. R¹ puede ser un grupo alquilo C1 a C16, preferiblemente un grupo alquilo C1 a C10, adecuadamente un grupo alquilo C1 a C8. R¹ puede ser un grupo alquilarilo C1 a C16, preferiblemente un grupo alquilo C1 a C10, adecuadamente un grupo alquilarilo C1 a C8. R¹ puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, bencilo o su isómero. Preferiblemente, R¹ es bencilo o metilo. Lo más preferiblemente, R¹ es metilo.

Los compuestos especialmente preferidos de fórmula (III) son ésteres de alquilo inferior de ácido salicílico, tales como metil salicilato, etil salicilato, n e i propil salicilato y butil salicilato, preferiblemente metil salicilato.

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



en la que R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes y cada uno se selecciona entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo o arilo. Los compuestos de este tipo adecuados para uso en la presente invención se describen en el documento EP 1254889.

Los ejemplos de compuestos de fórmula (III) en donde RCOO es el residuo de un ácido α-hidroxicarboxílico incluyen metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, bencil-, fenil- y alil ésteres de ácido 2-hidroxibutírico; metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, bencil-, fenil- y alil ésteres de ácido 2-hidroximetilbutírico; metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-,

hexil-, bencil-, fenil- y alil ésteres de ácido 2-hidroxi-2-etilbutírico; metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, bencil-, fenil- y alil ésteres de ácido láctico; y metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, alil-, bencil- y fenil ésteres de ácido glicólico. De lo anterior, un compuesto preferido es 2-hidroxiisobutirato de metilo. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (III) es un éster de un ácido policarboxílico. En esta definición se pretende incluir ácidos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos que tienen más de 2 restos ácidos. En dichas realizaciones, RCOO está preferiblemente presente en la forma de un éster, es decir, uno o más de los grupos ácidos en el grupo R están en forma esterificada. Los ésteres preferidos son ésteres alquílicos C1 a C4.

El agente cuaternizante de éster se puede seleccionar entre el diéster de ácido oxálico, el diéster de ácido ftálico, el diéster de ácido maleico, el diéster de ácido malónico o el diéster de ácido cítrico. Un compuesto especialmente preferido de fórmula (III) es dimetil oxalato. En realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (III) es un éster de un ácido carboxílico que tiene un pKa de menos de 3,5. En dichas realizaciones en las que el compuesto incluye más de un grupo ácido, se entiende que se hace referencia a la primera constante de disociación. El agente cuaternizante de éster se puede seleccionar entre un éster de ácido carboxílico seleccionado entre 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. Los agentes cuaternizantes de éster preferidos incluyen dimetil oxalato, metil 2-nitrobenzoato y metil salicilato.

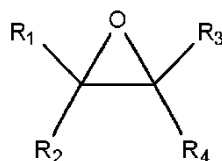
En algunas realizaciones preferidas, los agentes cuaternizantes utilizados para formar los aditivos de sal de amino cuaternario de la presente invención son ésteres seleccionados entre dimetil oxalato, metil 2-nitrobenzoato y metil salicilato, preferiblemente dimetil oxalato y metil salicilato. Los agentes cuaternizantes no éster adecuados incluyen dialquil sulfatos, bencil haluros, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, epóxidos sustituidos con hidrocarbilo en combinación con un ácido, alquil haluros o sus mezclas.

En algunas realizaciones, la sal de amonio cuaternario se puede preparar, por ejemplo, a partir de un alquil o bencil haluro (especialmente un cloruro) y luego someterse a una reacción de intercambio iónico para dar un anión diferente como parte de la sal de amonio cuaternario. Dicho método puede ser adecuado para preparar hidróxidos de amonio cuaternario, alcóxidos, nitritos o nitratos.

Los agentes cuaternizantes no éster preferidos incluyen dialquil sulfatos, bencil haluros, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, epóxidos sustituidos con hidrocarbilo en combinación con un ácido, alquil haluros o mezclas de estos.

Los dialquil sulfatos adecuados para uso en la presente invención como agentes cuaternizantes incluyen grupos alquilo que tienen 1 a 10, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo. Un compuesto preferido es dimetil sulfato. Los bencil haluros adecuados incluyen cloruros, bromuros y yoduros. El grupo fenilo puede estar opcionalmente sustituido, por ejemplo con uno o más grupos alquilo o alquenilo, especialmente cuando se usan los cloruros. Un compuesto preferido es bromuro de bencilo. Los carbonatos sustituidos con hidrocarbilo adecuados pueden incluir dos grupos hidrocarbilo, que pueden ser iguales o diferentes. Cada grupo hidrocarbilo puede contener entre 1 y 50 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 20 átomos de carbono, más preferiblemente entre 1 y 10 átomos de carbono, adecuadamente entre 1 y 5 átomos de carbono. Preferiblemente, el o cada grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo. Los compuestos preferidos de este tipo incluyen dietil carbonato y dimetil carbonato.

Los epóxidos sustituidos con hidrocarbilo adecuados tienen la fórmula:



en donde cada uno de R1, R2, R3 y R4 es en forma independiente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 50 átomos de carbono. Los ejemplos de epóxidos adecuados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y óxido de estilbeno. Los epóxidos de hidrocarbilo se usan como agentes cuaternizantes en combinación con un ácido.

En realizaciones en las que el agente acilante sustituido con hidrocarbilo tiene más de un grupo acilo y se somete a reacción con el compuesto de fórmula (I) o fórmula (II) es un agente acilante dicarboxílico, no se necesita añadir ácido separado. No obstante, en otras realizaciones, se puede usar un ácido tal como ácido acético.

Los agentes cuaternizantes de epóxido especialmente preferidos son óxido de propileno y óxido de estireno. Los alquil haluros adecuados para uso en la presente invención incluyen cloruros, bromuros y yoduros.

Preferiblemente, el agente cuaternizante no éster se selecciona entre dialquil sulfatos, bencil haluros, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo, epóxidos sustituidos con hidrocarbilo en combinación con un ácido, y mezclas de estos. Los agentes cuaternizantes no éster especialmente preferidos para uso en la presente invención son epóxidos sustituidos con hidrocarbilo en combinación con un ácido. Estos pueden incluir realizaciones en las que se provee un ácido separado o realizaciones en las que el ácido es provisto por el compuesto amina terciaria que está siendo

cuaternizado. Preferiblemente, el ácido es provisto por la molécula de amina terciaria que está siendo cuaternizada. Los agentes de cuaternización preferidos para uso en la presente invención incluyen dimetil oxalato, metil 2-nitrobenzoato, metil salicilato y óxido de estireno u óxido de propileno, opcionalmente en combinación con un ácido adicional.

- 5 Para formar algunos aditivos de sal de amonio cuaternario derivados de éster preferidos de la presente invención, el compuesto de fórmula (III) se somete a reacción con un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (I) o (II).

- Los compuestos de fórmula (I) o fórmula (II) son como se describió anteriormente. La amina de fórmula (I) o (II) se somete a reacción 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 su equivalente reactivo. 10 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 agente acilante sustituido con hidrocarbilo es adecuadamente como se definió anteriormente en relación al aditivo (a).

- 15 Una sal de amonio cuaternario especialmente preferida para uso en la presente invención se forma sometiendo a reacción metil salicilato o dimetil oxalato con el producto de reacción de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno que tiene un peso molecular PIB de 700 a 1300 y dimetilaminopropilamina.

- Los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención se pueden preparar mediante cualquier método adecuado. El experto en la técnica conoce dichos métodos, los cuales se ejemplifican en este documento. 20 Habitualmente, los aditivos de sal de amonio cuaternario se preparan calentando el agente de cuaternización y la especie que contiene nitrógeno que tiene por lo menos un grupo amina terciario en una relación molar aproximada 1:1, opcionalmente en presencia de un disolvente. La mezcla de reacción bruta resultante puede añadirse directamente a un combustible diésel, opcionalmente después de la eliminación del disolvente.

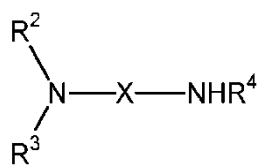
- Otras sales de amonio cuaternario adecuadas para uso en la presente invención incluyen terpolímeros cuaternizados, por ejemplo como se describe en el documento US2011/0258917; copolímeros cuaternizados, por ejemplo como se describe en el documento US2011/0315107; y los compuestos nitrógeno cuaternizado libres de ácido descritos en el documento US2012/0010112. 25

- El documento US2011/0258917 describe un terpolímero cuaternizado formado a partir de (A) etileno, (B) un éster alquénico C2-C14 de uno o más ácidos monocarboxílicos C1-C20 alifáticos o de uno o más ésteres alquílicos C1-C24 o de ácido metacrílico y (C) por lo menos un monómero etilénicamente insaturado que comprende por lo menos un átomo de nitrógeno terciario que está parcial o totalmente en forma cuaternizada. 30

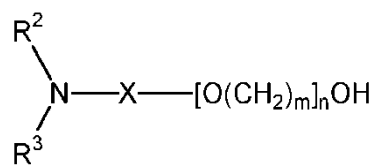
- El documento US2011/0315107 describe un copolímero cuaternizado obtenible por las etapas de reacción de (A) copolimerización de uno o más hidrocarburos etilénicamente insaturados, lineales o cíclicos, C2 a C100 (monómero M1), que pueden portar un o más sustituyentes funcionales de oxígeno o nitrógeno que pueden no someterse a reacción con aminas para dar amidas o imidas con alcoholes para dar ésteres, con uno o más ácidos carboxílicos C3 a C12 etilénicamente insaturados o derivados de ácido carboxílico C3 a C12 (monómero M2), que portan una o dos funciones ácido carboxílico y pueden someterse a reacción con aminas para dar amidas o imidas o con alcoholes para dar ésteres, para dar un copolímero (CP) con un peso molecular promedio en número Mn de 500 a 20000; (B) amidación o imidación total o esterificación de las funciones ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) sometiendo a reacción con una o más oligoaminas (OA) que tienen 2 a 6 átomos de nitrógeno o alcoholaminas (AA), cada una de las cuales comprende por lo menos un átomo de nitrógeno primario o secundario o por lo menos un grupo hidroxilo y por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternizable; (C) cuaternización parcial o total del por lo menos un átomo de nitrógeno terciario en las unidades OA o AA con por lo menos un agente de cuaternización (QM). La secuencia de los pasos (B) y (C) también puede revertirse, de modo tal que puede efectuarse la amidación o imidación total o parcial de esterificación de las funciones ácido carboxílico de las unidades (M2) en el copolímero (CP) sometiendo a reacción con las oligoaminas (OA) o alcoholaminas (AA) ya cuaternizadas en la etapa de reacción (C). 35 40 45

- El documento US2012/0010112 describe un procedimiento libre de ácido para preparar compuestos nitrógeno cuaternizado, en donde a) un compuesto que comprende por lo menos un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno reactivo con el anhídrido y que adicionalmente comprende por lo menos un grupo amino cuaternizable se añade a un compuesto anhídrido policarboxílico, y b) el producto de la etapa a) se cuaterniza usando un agente cuaternizante de epóxido sin un ácido adicional. 50

- Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados para uso en la presente invención incluyen los compuestos de amonio cuaternario descritos en la solicitud conjuntamente en trámite de los solicitantes WO2013/017889. Estos compuestos se forman por la reacción de (1) un agente cuaternizante y (2) un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y por lo menos 1.4 equivalentes molares de una amina de fórmula (I) o (II): 55



(I)



(II)

en donde R² y R³ son grupos alquilo, alquenilo o arilo iguales o diferentes que tienen entre 1 y 22 átomos de carbono; X es un enlace o un grupo alquileo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono; n es entre 0 y 20; m es entre 1 y 5; y R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C22.

- 5 El agente acilante sustituido con hidrocarbilo y los compuestos (I) y (II) son preferiblemente como se definió anteriormente y se utilizan los agentes cuaternizantes de éster y no éster de los tipos previamente descritos en este documento.

10 El compuesto (2) se prepara adecuadamente sometiendo a reacción una amina de fórmula (I) o (II) y el agente acilante sustituido con hidrocarbilo en una relación molar de por lo menos 1,7:1 (agente acilante de amina), preferiblemente por lo menos 1,8:1, más preferiblemente por lo menos 1,9:1, por ejemplo por lo menos 1,95:1.

En algunas realizaciones, la composición de la presente invención puede comprender un aditivo adicional, en donde este aditivo adicional es el producto de una reacción Mannich entre:

1. (a) un aldehído;
2. (b) una poliamina; y
- 15 3. (c) un fenol opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, el componente de aldehído (a) es un aldehído alifático. Preferiblemente, el aldehído tiene 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, el aldehído es formaldehído.

20 El componente poliamina (b) del aditivo Mannich se puede seleccionar entre cualquier compuesto que incluya dos o más grupos amina. Preferiblemente, la poliamina es una polialquilenpoliamina. Lo más preferiblemente la poliamina es una polietilenpoliamina. Preferiblemente, la poliamina tiene 2 a 15 átomos de nitrógeno, preferiblemente 2 a 10 átomos de nitrógeno, más preferiblemente 2 a 8 átomos de nitrógeno. La poliamina puede, por ejemplo, seleccionarse entre etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, propano-1,2-diamina, 2(2-aminoetilamino)etanol y N',N'-bis (2-aminoetil) etilendiamina (N(CH₂CH₂NH₂)₃). Lo más preferiblemente la poliamina comprende tetraetilenpentamina o etilendiamina.

30 El componente fenol opcionalmente sustituido (c) puede sustituirse con 0 a 4 grupos en el anillo aromático (además del fenol OH). Por ejemplo, puede ser un fenol tri- o di- sustituido. Lo más preferiblemente, el componente (c) es un fenol mono-sustituido. Preferiblemente, el componente (c) es un fenol sustituido con hidrocarbilo. Los sustituyentes hidrocarbilo preferidos son sustituyentes alquilo que tienen 4 a 28 átomos de carbono, más preferiblemente 8 a 16, especialmente 10 a 14 átomos de carbono. Otros sustituyentes hidrocarbilo preferidos son sustituyentes polialqueno tales como sustituyentes poliisobutenilo que tienen un peso molecular promedio de 400 a 2500, por ejemplo de 500 a 1500.

35 Las tasas de tratamiento adecuadas del aditivo de amina sustituido con hidrocarbilo (a) y el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) pueden depender del tipo de combustible utilizado y pueden ser necesarios distintos niveles de aditivo para lograr distintos niveles de desempeño.

Adecuadamente, el aditivo (a), el producto de reacción de un agente de acilación derivado de ácido carboxílico y una amina están presentes en la composición combustible en una cantidad de menos de 10000 ppm, 1000 ppm preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 250 ppm. En algunas realizaciones, el aditivo (a) puede estar presente en una cantidad de menos de 200 ppm, por ejemplo menos de 150 ppm o menos de 100 ppm. Adecuadamente, el aditivo (a), el producto de reacción de un agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina está presente en la composición combustible diésel en una cantidad de por lo menos 1 ppm, preferiblemente por lo menos 5 ppm, preferiblemente por lo menos 10 ppm, por ejemplo por lo menos 20 ppm o por lo menos 25 ppm. Adecuadamente, el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) está presente en la composición combustible diésel en una cantidad de menos de 10000 ppm, preferiblemente menos de 1000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 250 ppm. En algunas realizaciones, el aditivo (b) puede estar presente en una cantidad de menos de 200 ppm, por ejemplo menos de 150 ppm o menos de 100 ppm. Adecuadamente, el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) está presente en la composición combustible diésel en una cantidad de por lo menos 1 ppm, preferiblemente por lo menos 5 ppm, preferiblemente por lo menos 10 ppm, por ejemplo por lo menos

20 ppm o por lo menos 25 ppm. Cada uno del aditivo (a) y el aditivo (b) se puede proveer como una mezcla de compuestos. Las cantidades anteriormente mencionadas se refieren al total de todos los compuestos presentes en la composición.

- 5 Para evitar dudas, las cantidades anteriormente mencionadas se refieren a la cantidad de compuesto aditivo activo presente en la composición e ignoran cualquier impureza, disolvente o diluyente que pueda estar presente.

La relación en peso de aditivo (a) a aditivo (b) es preferiblemente entre 1:10 y 10:1, preferiblemente entre 1:4 y 4:1, 1:2 a 2:1.

- 10 Como se mencionó precedentemente, se sabe que los combustibles que contienen biodiesel o metales causan impurezas. Varios combustibles, por ejemplo aquellos que contienen altos niveles de metales y/o altos niveles de biodiesel, pueden requerir tasas de tratamiento mayores del aditivo que contiene nitrógeno acilante (a) y/o del aditivo de sal de amonio cuaternario (b) que los combustibles que son menos rigurosos.

- 15 La composición combustible diésel puede incluir uno o más de otros aditivos tales como aquellos que comúnmente se hallan en los combustibles diésel. Estos incluyen, por ejemplo, antioxidantes, dispersantes/detergentes adicionales, compuestos que desactivan metales, agentes antifijación de cera, mejoradores del flujo frío, mejoradores de cetano, potenciadores de coalescencia, estabilizadores, demulsificadores, antiespumantes, inhibidores de corrosión, mejoradores de lubricidad, tintes, marcadores, mejoradores de combustión, desactivadores de metales, máscaras antiolor, reductores de arrastre y mejoradores de conductividad. El experto en la técnica conoce los ejemplos de cantidades adecuadas de cada uno de estos tipos de aditivos. Por combustible diésel se incluye cualquier combustible adecuado para uso en un motor diésel, o bien para uso en la carretera o fuera de la carretera. Esto incluye, entre otros, combustibles descritos como diésel, diésel marino, aceite combustible pesado, aceite combustible industrial, etc.

- 25 La composición combustible diésel puede comprender un aceite combustible a base de petróleo, especialmente un aceite combustible de destilación media. Dichos aceites combustibles de destilación media en general ebullicionan dentro del intervalo de 110°C a 500°C, p. ej., 150°C a 400°C. El combustible diésel puede comprender destilación atmosférica o destilación al vacío, gasóleo craqueado o una mezcla en cualquier proporción de corrientes de refinería y de destilación directa tales como destilaciones térmicamente y/o catalíticamente craqueadas e hidrocrackeadas. La composición combustible diésel utilizada en la presente invención puede comprender combustibles Fischer-Tropsch no renovables como aquellos descritos como combustibles GTL (gas a líquido), combustibles CTL (carbón a líquido) y OTL (arenas petrolíferas a líquido). La composición combustible diésel utilizada en la presente invención puede comprender un combustible renovable tal como una composición biocombustible o una composición biodiesel.

- 35 La composición combustible diésel puede comprender biodiesel de primera generación. El biodiesel de primera generación contiene ésteres de, por ejemplo, aceites vegetales, grasas animales y grasas de cocina usadas. Esta forma de biodiesel se puede obtener por transesterificación de aceites, por ejemplo aceite de colza, aceite de soja, aceite de cártamo, aceite de palma, aceite de maíz, aceite de cacahuete, aceite de algodón, sebo, aceite de coco, aceite de Jatropha, aceite de girasol, aceites de cocina usados, aceites vegetales hidrogenados o cualquiera de sus mezclas, con un alcohol, usualmente un monoalcohol, en presencia de un catalizador. La composición combustible diésel puede comprender biodiesel de segunda generación. El biodiesel de segunda generación deriva de recursos renovables tales como aceites vegetales y grasas animales y procesadas, a menudo en la refinería, a menudo usado hidroprocesamiento tal como el proceso H-Bio desarrollado por Petrobras. El biodiesel de segunda generación puede ser similar en propiedades y calidad a corrientes de gasóleo basadas en petróleo, por ejemplo diésel renovable producido a partir de aceites vegetales, grasas animales, etc. y comercializado por ConocoPhillips como Renewable Diesel y por Neste como NExBTL.

- 45 La composición combustible diésel utilizada en la presente invención puede comprender biodiesel de tercera generación. El biodiesel de tercera generación utiliza gasificación con tecnología Fischer-Tropsch, incluidos los combustibles descritos como BTL (biomasa a líquido). El biodiesel de tercera generación no difiere demasiado del biodiesel de segunda generación, pero apunta a explotar toda la planta (biomasa) y amplía así la materia prima base. La composición combustible diésel puede contener mezclas de cualquiera o todas las composiciones combustibles diésel anteriormente mencionadas. En algunas realizaciones, la composición combustible diésel utilizada en la presente invención puede ser una mezcla de combustible diésel que comprende biodiesel. En dichas mezclas, el biodiesel puede estar presente en una cantidad, por ejemplo, de hasta 0,5%, hasta 1%, hasta 2%, hasta 3%, hasta 4%, hasta 5%, hasta 10%, hasta 20%, hasta 30%, hasta 40%, hasta 50%, hasta 60%, hasta 70%, hasta 80%, hasta 90%, hasta 95% o hasta 99%.

- 55 En algunas realizaciones, la composición combustible diésel puede comprender un combustible secundario, por ejemplo etanol. Preferiblemente, no obstante, la composición combustible diésel no contiene etanol.

La composición combustible diésel puede contener un contenido de azufre relativamente alto, por ejemplo mayor que 0,05% en peso, como 0,1% o 0,2%. Sin embargo, en realizaciones preferidas, el combustible diésel tiene un contenido de azufre máximo 0,05% en peso, más preferiblemente máximo de 0,035% en peso, especialmente

máximo de 0,015%. Los combustibles con niveles incluso inferiores de azufre son también adecuados, como por ejemplo combustibles con menos de 50 ppm de azufre en peso, preferiblemente menos de 20 ppm, por ejemplo 10 ppm o menos.

5 Como se mencionó anteriormente, pueden estar presentes distintas especies metálicas en las composiciones combustibles. Esto puede deberse a la contaminación del combustible durante la fabricación, el almacenamiento, el transporte o el uso, o debido a la contaminación de los aditivos del combustible. Las especies metálicas pueden también añadirse a los combustibles intencionalmente. Por ejemplo, a veces se añaden metales de transición como catalizadores para combustible, por ejemplo para mejorar el desempeño de los filtros particulados diésel.

10 Los presentes inventores consideran que los problemas de adherencias del inyector se presentan cuando las especies metálicas o de amonio, particularmente especies de sodio, reaccionan con especies de ácido carboxílico en el combustible. Se cree que la contaminación con sodio del combustible diésel y la formación de sales de carboxilato resultante son una causa importante de incrustaciones en el inyector.

15 En realizaciones preferidas, las composiciones combustible diésel utilizadas en la presente invención comprenden sodio y/o calcio. Preferiblemente, comprenden sodio. El sodio y/o calcio está típicamente presente en una cantidad total de 0,01 a 50 ppm, preferiblemente de 0,05 a 5 ppm preferiblemente 0,1 a 2 ppm como 0,1 a 1 ppm.

20 Otras especies que contienen metales pueden también estar presentes como un contaminante, por ejemplo a través de la corrosión de superficies metálicas y de óxido de metal por especies ácidas presentes en el combustible o de aceite lubricante. En uso, los combustibles tales como combustibles diésel rutinariamente entran en contacto con superficies metálicas, por ejemplo, en sistemas combustibles de vehículos, tanques de combustible, medios de transporte a combustible, etc. Típicamente, la contaminación que contiene metal puede comprender metales de transición tales como zinc, hierro y cobre; otros metales del grupo I o del grupo II y otros metales tales como plomo.

La presencia de especies que contienen metal puede dar lugar a depósitos en el filtro de combustible y/o depósitos externos al inyector, incluidos depósitos en la punta del inyector y/o depósitos en la tobera.

25 Además de la contaminación que contiene metales que puede estar presente en los combustibles diésel, hay circunstancias en las que se pueden añadir intencionalmente al combustible especies que contienen metales. Por ejemplo, como se conoce en la técnica, se pueden añadir especies catalizadoras que portan combustible y que contienen metales para ayudar con la regeneración de colectores de particulados. La presencia de dichos catalizadores puede también dar origen a depósitos en el inyector cuando los combustibles se usan en motores diésel que tienen sistemas combustibles de alta presión. La contaminación que contiene metales, dependiendo de su origen, puede ser en la forma de particulados insolubles o compuestos solubles o complejos. Los catalizadores para combustible que contienen metal a menudo son compuestos o complejos solubles, o especies coloidales. En algunas realizaciones, el combustible diésel puede comprender especies que contienen metal que comprenden un catalizador para combustible. Preferiblemente, el catalizador para combustible comprende uno o más de los metales seleccionados entre hierro, cerio, platino, manganeso, metales del Grupo I y metales del Grupo II, p. ej., calcio y estroncio. Lo más preferiblemente, el catalizador para combustible comprende un metal seleccionado entre hierro y cerio.

30 En algunas realizaciones, el combustible diésel puede comprender especies que contienen metal que comprenden zinc. El zinc puede estar presente en una cantidad entre 0,01 y 50 ppm, preferiblemente entre 0,05 y 5 ppm, más preferiblemente 0,1 y 1,5 ppm. Típicamente, la cantidad total de todas las especies que contienen metales en el combustible diésel, expresada en términos del peso total del metal en la especie, oscila entre 0,1 y 50 ppm en peso, por ejemplo entre 0,1 y 20 ppm, preferiblemente entre 0,1 y 10 ppm en peso, en base al peso del combustible diésel.

En algunas realizaciones, la presente invención puede proporcionar una reducción o la prevención de la formación de IDID. Esto puede considerarse un avance en desempeño para "mantener limpio".

45 En algunas realizaciones, la presente invención puede proporcionar la eliminación de IDID existentes. Esto puede considerarse un avance en desempeño para "limpiar".

En realizaciones especialmente preferidas, la presente invención se puede usar para proporcionar un avance en el desempeño para mantener "limpio" y en el desempeño para "limpiar". Como se describió anteriormente, el problema de los depósitos internos del inyector diésel (IDID) ocurre en motores diésel modernos que tienen un sistema combustible de alta presión. Dichos motores diésel se pueden caracterizar en una serie de formas. Dichos motores típicamente están provistos con equipos de inyección de combustible que satisfacen o exceden la legislación de emisiones "Euro 5" o legislación equivalente en EE. UU. u otros países. Dichos motores típicamente están equipados con inyectores de combustible que tienen una pluralidad de aperturas, en donde cada apertura tiene una entrada y una salida.

55 Dichos motores se pueden caracterizar por aperturas que son cónicas de modo que el diámetro de entrada de las toberas de pulverización es mayor que el diámetro de salida. Tales motores modernos se pueden caracterizar por aperturas que tienen un diámetro de salida de menos de 500 μm , preferiblemente menos de 200 μm , más preferiblemente menos de 150 μm , preferiblemente menos de 100 μm , lo más preferiblemente menos de 80 μm o

menos.

Dichos motores diésel modernos se pueden caracterizar por aperturas en las que el borde interno de la entrada es redondeado.

5 Dichos motores diésel modernos se pueden caracterizar porque el inyector tiene más de una apertura, adecuadamente más de 2 aperturas, preferiblemente más de 4 aperturas, por ejemplo 6 aperturas o más.

Dichos motores diésel modernos se pueden caracterizar por una temperatura de la punta de operación de más de 250°C.

10 Dichos motores diésel modernos se pueden caracterizar por un sistema de inyección de combustible que provee una presión de combustible de más de 1350 bar, preferiblemente más de 1500 bar, más preferiblemente más de 2000 bar. Preferiblemente, el motor diésel tiene un sistema de inyección de combustible que comprende un sistema de inyección de conducto común.

El uso de la presente invención preferiblemente mejora el desempeño de un motor que tiene una o más de las características anteriormente descritas.

15 La presente invención es particularmente útil en la prevención, reducción o eliminación de depósitos internos en inyectores de motores que operan a altas presiones y temperaturas en donde el combustible puede recircular y que comprenden una pluralidad de aperturas finas a través de las cuales el combustible se suministra al motor. La presente invención encuentra utilidad en motores para vehículos de carga pesada y vehículos de pasajeros. Los vehículos de pasajeros que incorporan un motor de inyección directa de alta velocidad (o HSDI) pueden, por ejemplo, beneficiarse con la presente invención. La presente invención puede además proporcionar mejor
20 desempeño en motores diésel modernos que tienen un sistema combustible de alta presión, controlando los depósitos externos del inyector, por ejemplo aquellos que ocurren en la tobera del inyector y/o en la punta del inyector. La capacidad de controlar los depósitos internos del inyector y los depósitos externos del inyector es una ventaja útil de la presente invención. Adecuadamente, la presente invención puede reducir o prevenir la formación de depósitos externos del inyector. Puede proporcionar, por lo tanto, desempeño para "mantener limpio" en relación
25 con los depósitos externos del inyector. Adecuadamente, la presente invención puede reducir o eliminar depósitos existentes externos al inyector. Puede proporcionar, por lo tanto, desempeño para "limpiar" en relación con los depósitos externos del inyector. La presente invención puede también combatir los depósitos en los filtros de combustible del vehículo. Esto puede incluir reducir o prevenir la formación de depósitos (desempeño para "mantener limpio") o la reducción o eliminación de depósitos existentes (desempeño para "limpiar").

30 Las composiciones combustibles diésel pueden también proporcionar un mejor desempeño cuando se usan con motores diésel tradicionales. Preferiblemente, se logra un mejor desempeño cuando se usan las composiciones combustibles diésel en motores diésel modernos que tienen sistemas combustibles de alta presión y cuando se usan las composiciones en motores diésel tradicionales. Esto es importante porque permite que se suministre un solo combustible que se puede usar en motores nuevos y en vehículos más antiguos.

35 La eliminación o reducción de IDID de acuerdo con la presente invención generará un avance en el desempeño del motor.

El avance en el desempeño del sistema del motor diésel se puede medir en una diversidad de formas. Los métodos adecuados dependerán del tipo de motor y de si se mide el desempeño para "mantener limpio" y/o para "limpiar".

40 Un avance en el desempeño para "mantener limpio" se puede medir comparando con un combustible base. El desempeño para "limpiar" se puede observar mediante la mejora en el desempeño de un motor que ya contiene impurezas.

La efectividad de los aditivos combustibles a menudo se evalúa usando una prueba controlada en el motor.

45 En Europa, el Co-ordinating European Council para el desarrollo de pruebas de desempeño para combustibles de transporte, lubricantes y otros fluidos (el organismo de la industria conocido como CEC), ha desarrollado una prueba para aditivos de motores diésel modernos tales como los motores HSDI. La prueba CEC F-98-08 se utiliza para evaluar si el combustible diésel es adecuado para uso en motores que cumplen con las nuevas normas de emisiones de la Unión Europea conocidas como normas "Euro 5". La prueba se basa en un motor Peugeot DW10 que usa inyectores Euro 5, y se denomina comúnmente prueba DW10. Esta prueba mide la pérdida del motor debido a los depósitos en los inyectores, pero no es específica de IDID.

50 Los presentes inventores han modificado la prueba para permitir la efectividad de un aditivo con el fin de prevenir adherencias al inyector debidas a la presencia de los residuos de carboxilato y/o lacas a evaluar. En esta modificación, se utilizan termocuplas para poder medir la temperatura de escape de cada cilindro y por lo tanto monitorear la presencia de adherencias en el inyector. A su vez, se añaden carboxilatos de sodio y ácidos carboxílicos al combustible para aumentar la intensidad de la prueba con respecto a adherencias en el inyector. La
55 prueba se describe en el ejemplo 9.

La invención se definirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1 – Aditivo Q1

El aditivo Q1, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

5 Se calentó una mezcla de anhídrido succínico preparada a partir de 1000 Mn poliisobuteno (21425 g) y aceite diluyente - pilot 900 (3781 g) agitando hasta 110°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió dimetilaminopropilamina (DMAPA, 2314 g) lentamente durante 45 minutos, manteniendo la temperatura del lote debajo de 115°C. La temperatura de reacción se aumentó a 150°C y se mantuvo durante otras 3 horas. El compuesto resultante es una DMAPA succinimida.

10 Esta DMAPA succinimida se calentó con óxido de estireno (12,5 g), ácido acético (6,25 g) y metanol (43,4 g) a reflujo (aprox. 80°C) agitando durante 5 horas en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se purificó por destilación (30°C, -1 bar) para dar la sal de amonio cuaternario de óxido de estireno en la forma de un destilado blanco acuoso.

Ejemplo 2 - aditivo Q2

15 Se cargó un reactor con 33,2 kg (26,5 mol) PIBSA (se prepara a partir de 1000 MW PIB y anhídrido maleico) y se calentó a 90°C. Se cargó DMAPA (2,71 kg, 26,5 mol) y la mezcla se agitó durante 1 hora a 90 - 100°C. La temperatura se aumentó hasta 140°C durante 3 horas y se eliminó el agua. Se cargó metil salicilato (4,04 kg, 26,5 mol) y la mezcla se mantuvo a 140 °C durante 8 horas. Se añadió Caromax 20 (26,6 kg).

Ejemplo 3 - Aditivo Q3

20 Se cargó un reactor con 8058 kg (6,69 kmol) PIBSA (se prepara a partir de 1000MW PIB y anhídrido maleico) y se calentó hasta 120 °C. Se añadió DMAPA (649 kg, 6,35 kmol) a 120-130 °C seguido de 200 kg disolvente aromático. La mezcla se mantuvo a 120-130 °C durante una hora mientras se eliminaba el agua. La temperatura se aumentó a 140 °C y la mezcla se mantuvo durante otras tres horas.

La mezcla de reacción se enfrió hasta 110 °C y se añadió metil oxalato (800 kg, 6,77 kmol), seguido de 200 kg de disolvente aromático. El lote se mantuvo a 110 °C durante 2-3 horas. El lote se diluyó más con 5742 kg de disolvente aromático antes de enfriarse y descargarse.

25 Ejemplo 4 - Aditivo A1

El aditivo A1 es una disolución al 60% de ingrediente activo (en disolvente aromático) de una poliisobutenil succinimida obtenida de la reacción de condensación de un anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA) derivado de poliisobuteno de Mn aproximadamente 1000 con una mezcla de polietilenpoliamina de composición promedio que se aproxima a trietilentetramina. El producto se obtuvo mezclando PIBSA y polietilenpoliamina a 50°C bajo nitrógeno y calentando a 160°C durante 5 horas con eliminación de agua.

Ejemplo 5 - Aditivo A2

35 El aditivo A2 es una disolución al 60% de ingrediente activo (en disolvente aromático) de una poliisobutenil succinimida obtenida a partir de la reacción de condensación de un anhídrido poliisobutenil succínico derivado de poliisobuteno de Mn aproximadamente 750, con una mezcla de polietilenpoliamina de composición promedio que se aproxima a tetraetilenpentamina. El producto se obtuvo mezclando PIBSA y polietilenpoliamina a 50°C bajo nitrógeno y calentando a 160°C durante 5 horas con eliminación de agua.

Ejemplo 6

Las composiciones combustibles se prepararon añadiendo los aditivos Q3 y A2 al combustible diésel.

El combustible diésel cumplía con el combustible base RF06, los detalles se exponen en la tabla 1 a continuación.

40

Tabla 1

Propiedad	Unidades	Límites		Método
		Mín	Máx	
Número cetano		52,0	54,0	EN ISO 5165
Densidad a 15°C	kg/m ³	833	837	EN ISO 3675

ES 2 673 924 T3

Propiedad	Unidades	Límites		Método
		Mín	Máx	
Destilación				
50% v/v punto	°C	245	-	
95% v/v punto	°C	345	350	
FBP	°C	-	370	
Punto de inflamación	°C	55	-	EN 22719
Punto de obstrucción del filtro en frío	°C	-	-5	EN 116
Viscosidad a 40°C	mm ² /seg	2,3	3,3	EN ISO 3104
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	% m/m	3,0	6,0	IP 391
Contenido de azufre	mg/kg	-	10	ASTM D 5453
Corrosión de cobre		-	1	EN ISO 2160
Residuo de carbono Conradson en 10% dist, residuo	% m/m	-	0,2	EN ISO 10370
Contenido cenizas	% m/m	-	0,01	EN ISO 6245
Contenido agua	% m/m	-	0,02	EN ISO 12937
Número neutralización (ácido fuerte)	mg KOH/g	-	0,02	ASTM D 974
Estabilidad de oxidación	mg/ml	-	0,025	EN ISO 12205
HFRR (WSD1,4)	µm	-	400	CEC F-06-A-96
Éster metílico de ácido graso Ester			prohibido	

Ejemplo 7

Las composiciones combustibles se ensayaron de acuerdo con el método CECF-98-08 DW 10B, modificado según fue apropiado.

- 5 El motor utilizado en la prueba es el PSA DW10BTED4. En síntesis, las características del motor son:

Diseño: cuatro cilindros en línea, árbol de levas, turbocargado con EGR

Capacidad: 1998 cm³

Cámara de combustión: cuatro válvulas, concavidad en pistón, inyección directa guiada por muro

Potencia: 100 kW a 4000 rpm

- 10 Torque: 320 Nm a 2000 rpm

Sistema de inyección: conducto común con inyectores de 6 orificios controlados en forma piezoelectrónica.

Presión máx.: 1600 bar (1,6 x 10⁸ Pa). Diseño propiedad de SIEMENS VDO

Control de emisiones: cumple con los valores de límites Euro 4 cuando se combina con un sistema post-tratamiento de gas de escape (DPF)

Este motor se escogió como un diseño representativo del motor diésel a inyección directa de alta velocidad europeo, capaz de adaptarse a los requerimientos europeos sobre emisiones presentes y futuros. El sistema a inyección de un conducto común emplea un diseño de tobera altamente eficiente con bordes de entrada redondeados y orificios de pulverización cónicos para un flujo hidráulico óptimo. Este tipo de tobera, al combinarse con alta presión del combustible, ha permitido avances en la eficiencia de combustión, reducción de ruido y reducción de consumo de combustible, pero es sensible a las influencias que pueden alterar el flujo de combustible, como la formación de depósitos en los orificios de pulverización. La presencia de estos depósitos causa una importante pérdida de potencia en el motor y aumento de emisiones en bruto.

La prueba se realiza con un diseño de inyector futuro representativo de una tecnología de inyectores Euro 5 anticipada.

Se considera necesario establecer una situación inicial fiable con respecto a la condición del inyector antes de comenzar las pruebas de impurezas, de modo que se especifica una planificación de operación de 16 horas para los inyectores de prueba, con el uso de un combustible de referencia anti-impurezas.

Se pueden obtener detalles completos del método de prueba CEC F-98-08 de CEC. El ciclo de coquización se resume a continuación.

1. Un ciclo de calentamiento (12 minutos) de acuerdo con el siguiente esquema:

Etapas	Duración (minutos)	Velocidad del motor (rpm)	Torque (Nm)
1	2	inactivo	<5
2	3	2000	50
3	4	3500	75
4	3	4000	100

2. 8 horas de operación del motor que consisten en 8 repeticiones del siguiente ciclo

Etapas	Duración (minutos)	Velocidad del motor (rpm)	Carga (%)	Torque (Nm)	Impulso de aire después IC (°C)
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	20	43
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	20	43
10	10	2000	100	*	50

Etapas	Duración (minutos)	Velocidad del motor (rpm)	Carga (%)	Torque (Nm)	Impulso de aire después IC (°C)
11	2	1250	(10)	20	43
12	7	4000	100	*	50
* para el rango esperado, ver método de CEC, CEC-F-98-08					

3. Enfriamiento hasta inactivar en 60 segundos e inactivación durante 10 segundos

4. Periodo de inmersión de 4 horas

- 5 El método de prueba CEC F-98-08 estándar de 32 horas de operación del motor correspondiente a 4 repeticiones de las etapas 1-3 anteriores, y 3 repeticiones de la etapa 4. Es decir, 44 horas de tiempo de prueba total excluyendo calentamientos y enfriamientos.

Ejemplo 8

Las composiciones combustibles diésel de la tabla 2 que sigue se prepararon añadiendo los aditivos Q3 y A2 al combustible base RF06 que comprende 1 ppm zinc (como neodecanoato de zinc).

- 10 Las composiciones se ensayaron de acuerdo con el método de prueba CECF-98-08 DW10B descrito en el ejemplo 7, modificado como se señala a continuación.

En el caso de las composiciones combustibles 1 y 2 enumeradas en la tabla 2, se llevó a cabo un primer ciclo de 32 horas usando inyectores nuevos y añadiendo el combustible base RF-06 1ppm Zn (como neodecanoato). Esto produjo un nivel de pérdida de potencia debido a las impurezas de los inyectores.

- 15 Se llevó luego a cabo un segundo ciclo de 32 horas como fase de 'limpieza'. Los inyectores sucios de la primera fase se mantuvieron en el motor y se cambió el combustible añadiendo el combustible base RF-06 1 ppm Zn (como neodecanoato) y los aditivos de prueba especificados.

La figura 1 muestra la potencia del motor cuando se usan las composiciones combustibles durante el periodo de prueba.

- 20 Los resultados se exponen también en la tabla 2.

Tabla 2

Composición	Tasa de tratamiento, ppm activo		Pérdida de potencia observada, %		
	Aditivo Q3	Aditivo A2	Fase sucia	Fase limpia después de 10 h	Fase limpia después de 32 h
1		240	4,7	1,6	1,4
2	120	120	5,4	-0,3	-0,7

Ejemplo 9

- 25 Las composiciones combustibles diésel de la tabla 3 se prepararon dosificando los aditivos Q3 y A2 en una composición combustible diésel que contenía 1 ppm sodio como 2-etilhexanoato de sodio, y 100 ppm de una mezcla de ácidos carboxílicos y disolventes orgánicos. El combustible diésel cumplió con la especificación RF06 anteriormente mencionada.

- 30 Las composiciones se ensayaron de acuerdo con el método de prueba CECF-98-08 DW10B del ejemplo 7, modificado por la adición de termocuplas al motor. Estas se colocaron para poder medir la temperatura de escape de cada cilindro. Esto permite ensayar las adherencias al inyector.

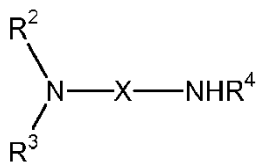
Se obtuvieron los siguientes resultados:

ES 2 673 924 T3

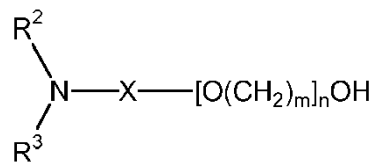
Nivel de Na, ppm	Tasa de tratamiento, ppm activo		
	Aditivo Q3	Aditivo A2	Resultado
1	-	-	3 inyectores atascados después de 16 horas de operación del motor
1	240	-	1 inyector atascado después de 32 horas de operación
1	120	120	Ningún inyector atascado después de 32 horas de operación del motor

REIVINDICACIONES

1. El uso de una combinación de (a) el producto de reacción de un agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina y (b) un aditivo de sal de amonio cuaternario para combatir los depósitos internos del inyector diésel causados por residuos de carboxilato presentes como sales de metal o amonio en los inyectores de un motor diésel; en donde el agente cuaternizante utilizado para preparar el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) se selecciona del grupo que consiste en dialquil sulfatos; un éster de un ácido carboxílico; alquil haluros; bencil haluros; carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; y epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido o sus mezclas.
2. Un uso según la reivindicación 1, en donde el aditivo que contiene nitrógeno acilado (a) comprende el producto de reacción de un ácido succínico o anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno y una polietilenpoliamina.
3. Un uso según la reivindicación 2, en donde el sustituyente de poliisobuteno del ácido succínico o anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno tiene un peso molecular promedio en número entre 250 y 2300.
4. Un uso según la reivindicación 3, en donde el sustituyente de poliisobuteno del ácido succínico o anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno tiene un peso molecular promedio en número entre 450 y 1500.
5. Un uso según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde por lo menos 90% de las moléculas de succinimida tiene un peso molecular de más de 400.
6. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en donde el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) para uso en la presente invención es el producto de reacción de un agente cuaternizante y una especie que contiene nitrógeno que tiene por lo menos un grupo amina terciario seleccionado entre:
- (i) el producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que comprende por lo menos un grupo amina terciario y un grupo amina primario, amina secundario o alcohol;
- (ii) un producto de reacción Mannich que comprende un grupo amina terciario; y
- (iii) una amina sustituida con polialquileo que tiene por lo menos un grupo amina terciario.
7. Un uso según la reivindicación 6, en donde el componente (i) comprende uno o más compuestos formados por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (I) o (II):



(I)

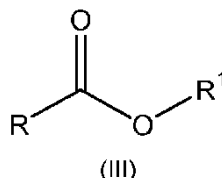


(II)

en donde R^2 y R^3 son grupos alquilo iguales o diferentes que tienen entre 1 y 22 átomos de carbono; X es un grupo alquileo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono; n oscila entre 0 y 20; m oscila entre 1 y 5; y R^4 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{22} .

8. Un uso según la reivindicación 7, en donde X es un grupo propileno.

9. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en donde el agente cuaternizante utilizado para preparar el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) es un compuesto de fórmula (III):



(III)

en donde R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo sustituido y R^1 es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo C_1 a C_{22} .

10. Un uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el agente cuaternizante utilizado para preparar el aditivo de sal de amonio cuaternario (b) es un epóxido sustituido con hidrocarbilo en combinación con un ácido.

11. Un uso según la reivindicación 10, en donde se provee un ácido separado.

12. Un uso según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 u 11, en donde el agente cuaternizante se selecciona

entre dimetil oxalato, metil 2-nitro benzoato, metil salicilato y óxido de estireno u óxido de propileno en combinación con un ácido adicional.

13. Un uso según la reivindicación 12, en donde el agente cuaternizante se selecciona entre dimetil oxalato, metil 2-nitrobenzoato y metil salicilato.

5 14. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en donde el motor diésel tiene un sistema de inyección de combustible que comprende un sistema de inyección de combustible de alta presión (HPFI) con presiones del combustible superiores a 1350 bar.

15. Un uso según cualquier reivindicación precedente, que proporciona desempeño para "mantener limpio".

16. Un uso según cualquier reivindicación precedente, que proporciona desempeño para "limpiar".

10 17. Un uso según cualquier reivindicación precedente, que además combate los depósitos externos del inyector, incluidos aquellos en la tobera del inyector y en la punta del inyector y/o en los depósitos del filtro de combustible.

18. Un uso según la reivindicación 17, que proporciona desempeño para "mantener limpio" y/o desempeño para "limpiar" en relación con los depósitos externos del inyector y/o los depósitos del filtro de combustible.

