

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 729**

51 Int. Cl.:

C10M 133/46	(2006.01)	C10N 40/25	(2006.01)
C10M 133/58	(2006.01)	C10N 70/00	(2006.01)
C10L 1/188	(2006.01)	C10L 1/238	(2006.01)
C10L 1/222	(2006.01)	C10L 10/04	(2006.01)
C10L 1/224	(2006.01)	C10L 1/24	(2006.01)
C10L 1/232	(2006.01)		
C10L 10/18	(2006.01)		
C10L 1/2383	(2006.01)		
C10M 133/56	(2006.01)		
C10N 20/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2015** **PCT/US2015/032620**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015** **WO15183916**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2015** **E 15729632 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 3149126**

54 Título: **Salas de amonio cuaternarias que contienen un amida/éster de bajo peso molecular**

30 Prioridad:

30.05.2014 US 201462005097 P

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

12.07.2019

73 Titular/es:

THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, OH 44092-2298, US

72 Inventor/es:

MORETON, DAVID J.;
STEVENSON, PAUL R.;
GREENFIELD, HANNAH;
ARTERS, DAVID C.;
BUSH, JAMES H. y
ADAMS, PAUL E.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 719 729 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

Sales de amonio cuaternarias que contienen un amida/éster de bajo peso molecular

5 Campo de la invención

La tecnología actual está relacionada con amidas o ésteres que contienen sales de amonio cuaternario que tienen un sustituyente hidrocarbilo de peso molecular promedio en número 350 a 650, y el uso de dichas sales de amonio cuaternario en composiciones de combustible para mejorar el rendimiento de eliminación de agua de las composiciones.

Antecedentes de la invención

La formación de depósitos en las boquillas de los inyectores de combustible diésel es altamente problemática, lo que resulta en una combustión incompleta del diésel y, por lo tanto, pérdida de energía y fallas de encendido. Tradicionalmente, los detergentes de poliisobutileno succinimida se han utilizado para inhibir el ensuciamiento del inyector, pero estos materiales han demostrado poca eficacia en los motores modernos. Se ha demostrado que una nueva clase de compuestos basados en poliisobutileno succinimidas cuaternizados proporciona un rendimiento de detergencia mejorado tanto en los motores diésel tradicionales como en los modernos.

Aunque el control de depósitos es la función principal requerida de las moléculas de detergente, hay una serie de atributos de rendimiento adicionales que se desean. Uno de estos es la capacidad del detergente para arrojar agua o resolver las emulsiones de agua en aceite. El arrastre de agua en, por ejemplo, petróleo crudo o tuberías de combustible aguas abajo, y durante la transferencia del producto, puede dar lugar a la formación de emulsiones estables y materia suspendida en el crudo o combustible. Dichas emulsiones pueden tapar los filtros o, de lo contrario, hacer inaceptables tales emulsiones que contienen combustibles. Esto también podría resultar en problemas de corrosión aguas abajo.

Para ayudar en el proceso de eliminación de agua, se puede agregar una clase de moléculas conocidas como desemulsionantes a las formulaciones de combustible o de petróleo crudo, ya sea en la tubería, en la bomba o como un aditivo de posventa. Si bien los desemulsionantes pueden ayudar en el proceso de eliminación de agua, sería deseable proporcionar una nueva molécula de detergente que proporcione un mejor rendimiento de desemulsificación.

El documento US 2013/0312318 A1 divulga un método para mejorar o aumentar la separación de agua de un fuel oil que comprende un primer aditivo que tiene acción detergente.

Resumen de la invención

La invención se establece en el grupo adjunto de reivindicaciones adjuntas. Se ha encontrado que las sales de amonio cuaternario preparadas a partir de ácidos o anhídridos poliisobutil succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 350 a 650, dan como resultado sales de amonio cuaternario que, cuando se mezcla con el combustible diésel, proporciona un rendimiento de demulsificación. El peso molecular promedio en número (M_n) se puede medir utilizando cromatografía de permeación de gel (GPC) basada en estándares de poliestireno.

Por lo tanto, en un aspecto, la presente tecnología proporciona una composición que incluye una amida o un éster que contiene sal de amonio cuaternario con un peso molecular promedio en número (M_n) que varía de 350 a 650 ("amida/éster quat"). El propio amida/éster quat puede ser el producto de reacción de (a) un compuesto cuaternizable y (b) un agente de cuaternización adecuado para convertir un grupo amino cuaternizable del compuesto que contiene nitrógeno en un nitrógeno cuaternario. El compuesto cuaternizable es el producto de reacción de (i) un agente acilante sustituido con hidrocarbilo, y (ii) un compuesto que contiene nitrógeno que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de reaccionar con el agente acilante sustituido con hidrocarbilo para formar un éster o amida, y además tener al menos un grupo amino cuaternizable.

En una realización, el grupo amino cuaternizable puede ser un grupo amino primario, secundario o terciario. El agente de acilación sustituido con hidrocarbilo es anhídrido poliisobutenil succínico o ácido poliisobutenil succínico.

En algunas realizaciones, la reacción para preparar el compuesto cuaternizable de (a) se puede llevar a cabo a una temperatura inferior a 80°C.

En otras realizaciones, los agentes cuaternizantes pueden excluir salicilato de metilo. En las mismas o diferentes realizaciones, el compuesto que contiene nitrógeno puede excluir la dimetilaminopropilamina.

En otras realizaciones adicionales, el agente de cuaternización puede ser un sulfato de dialquilo, un haluro de alquilo, un carbonato sustituido con hidrocarbilo, un epóxido de hidrocarbilo, un carboxilato, ésteres de alquilo, o

mezclas de los mismos. En algunos casos, el agente de cuaternización puede ser un epóxido de hidrocarbilo. En algunos casos, el agente cuaternizante puede ser un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido. En algunos casos, el agente de cuaternización puede ser un oxalato o tereftalato.

- 5 En algunas realizaciones, los amida/éster quat descritos anteriormente pueden incluir además al menos otro aditivo. En algunos casos, el al menos otro aditivo puede ser un detergente, un desemulsionante o una mezcla de los mismos. En algunos casos, el al menos otro aditivo puede ser al menos un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo no cuaternizado. En algunos casos, el al menos otro aditivo puede ser al menos una sal de amonio cuaternario sustituida con hidrocarbilo. En algunos casos en los que al menos otro aditivo es un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo no cuaternizado o cuaternizado, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un poliisobutileno que tiene un peso molecular de 100 a 5000. En una realización, el al menos otro aditivo puede ser al menos un compuesto de Mannich.

- 15 Un aspecto adicional de la presente tecnología incluye una composición que tiene un amida/éster quat como se describe en este documento, y que además tiene un combustible que es líquido a temperatura ambiente. En algunas realizaciones, el combustible puede ser un combustible diésel. Un aspecto adicional de la presente tecnología incluye una composición que tiene un amida/éster quat como se describe en este documento, y que además tiene un aceite de viscosidad lubricante.

- 20 Una realización de la presente tecnología proporciona un método para mejorar la eliminación de agua, o demulsificación, el rendimiento de una composición de combustible. El método incluye emplear en un combustible, que es líquido a temperatura ambiente, una composición que contiene un amida/éster quat como se describe en el presente documento.

- 25 También se proporciona el uso de una composición que contiene un amida/éster quat como se describe en el presente documento, para proporcionar un mejor rendimiento de eliminación de agua o demulsificación en un combustible que es líquido a temperatura ambiente.

- Breve descripción de las figuras

- 30 La figura 1 muestra los resultados de la prueba de demulsificación de una realización de la tecnología divulgada.

La figura 2 muestra los resultados de la prueba CEC F-23-01 XUD-9 de una realización de la tecnología divulgada.

- 35 Descripción detallada de la invención

A continuación, se describirán varias características y realizaciones a modo de ilustración no limitativa.

- 40 Un aspecto de la tecnología actual se refiere a una composición que comprende una sal de amonio cuaternario que contiene amida/éster quat con un peso molecular promedio en número ("M_n") que oscila entre 350 a 650 ("amida/éster quat").

- 45 El peso molecular promedio en peso de los materiales descritos aquí se mide utilizando cromatografía de permeación de gas (GPC) usando un Waters GPC 2000 equipado con un detector de índice de refracción y un software de adquisición y análisis de datos Waters Empower™. Las columnas son de poliestireno (PLgel, 5 micrones, disponible en Agilent/Polymer Laboratories, Inc.). Para la fase móvil, las muestras individuales se disuelven en tetrahidrofurano y se filtran con filtros de PTFE antes de inyectarlas en el puerto GPC.

- 50 Condiciones de funcionamiento de Waters GPC 2000:

Temperatura del inyector, la columna y el compartimento de la bomba/disolvente: 40°C.

Control del inyector automático: Tiempo de funcionamiento: 40 minutos

- 55 Volumen de inyección: 300 microlitros

Bomba: Presión del sistema: ~90 bars (límite de presión máximo: 270 bars, límite de presión mínimo: 0 psi)

Caudal: 1.0 ml/minuto

- 60 Refractómetro diferencial (RI): Sensibilidad: -16; Factor de escala: 6

Sal de amonio cuaternario que contiene amida/éster con un M_n que va de 300 a 750 ("amida/éster quat")

- 65 La producción de una sal de amonio cuaternario resulta en general en una mezcla de compuestos que incluye una sal o sales de amonio cuaternario, y esta mezcla puede ser difícil de definir aparte de las etapas del proceso

empleadas para producir la sal de amonio cuaternario. Además, el proceso por el cual se produce una sal de amonio cuaternario puede influir en impartir características estructurales distintivas al producto final de sal de amonio cuaternario que puede afectar las propiedades del producto de sal de amonio cuaternario. Por lo tanto, en una realización, los compuestos de amida/éster quat de la presente tecnología se pueden describir como un producto de reacción de (a) un compuesto cuaternizable, y (b) un agente de cuaternización. Como se usa en este documento, la referencia a amida/éster quat (s) incluye una referencia a los compuestos de la mezcla que tienen un peso molecular promedio en peso que varía de 350 a 650, incluye una sal o sales de amonio cuaternario como se describe en el presente documento, así como una referencia a la sal en sí.

El compuesto cuaternizable de (a) empleado para preparar el propio amida/éster quat es el producto de reacción de (i) un agente acilante sustituido con hidrocarbilo, y (ii) un compuesto que contiene nitrógeno. Más particularmente, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo de (a)(i) puede consistir en un agente acilante funcionalizado con un sustituyente hidrocarbilo que tiene un peso molecular promedio en número de 350 a 650.

Ejemplos de sales de amonio cuaternario y métodos para prepararlas se describen en las siguientes patentes, que se incorporan a la presente por referencia, los documentos US 4,253,980, US 3,778,371, US 4,171,959, US 4,326,973, US 4,338,206, US 5,254,138 y US 7,951,211.

Los detalles con respecto al compuesto cuaternizable, y específicamente, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y el compuesto que contiene nitrógeno, así como el agente de cuaternización, se proporcionan a continuación.

El agente de acilación sustituido con hidrocarbilo

El agente acilante sustituido con hidrocarbilo empleado para preparar el compuesto cuaternizable puede ser el producto de reacción del precursor del sustituyente hidrocarbilo, que es un hidrocarburo de cadena larga, con ácido maleico o anhídrido maleico.

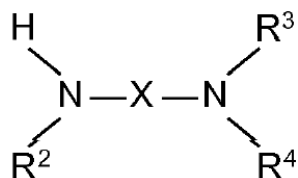
El sustituyente hidrocarbilo tiene un peso molecular promedio en peso (M_n) de 350 a 650. El M_n del sustituyente hidrocarbilo también puede ser de 400 a 600, o 650. En aún realización, el sustituyente hidrocarbilo puede tener un peso molecular promedio en número de 550.

En otras realizaciones, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo puede ser un vinilideno poliisobutileno "convencional" (PIB) en el que menos del 20% de los grupos principales son grupos de cabeza de vinilideno medido por resonancia magnética nuclear (RMN). Alternativamente, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo puede ser un PIB de vinilideno medio o un PIB de vinilideno alto. En los PIB de vinilideno medio, el porcentaje de grupos de cabeza que son grupos vinilideno puede variar de más del 20% al 70%. En los PIB con alto contenido de vinilideno, el porcentaje de grupos de cabeza que son grupos de cabeza de vinilideno es superior al 70%.

Compuesto que contiene nitrógeno

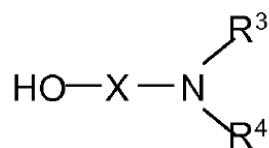
La composición de la presente invención contiene un compuesto que contiene nitrógeno que tiene un átomo de nitrógeno capaz de reaccionar con el agente acilante y que además tiene un grupo amino cuaternizable. Un grupo amino cuaternizable es cualquier grupo amino primario, secundario o terciario en el compuesto que contiene nitrógeno que está disponible para reaccionar con un agente de cuaternización para convertirse en un grupo amino cuaternario.

En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno se puede representar mediante las siguientes fórmulas:



(VII)

en donde X es un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; R^2 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; y R^3 y R^4 son grupos hidrocarbilo; o

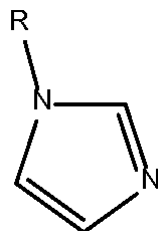


(VIII)

en el que X es un grupo alquileo que contiene aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R³ y R⁴ son grupos hidrocarbilo.

Ejemplos del compuesto que contiene nitrógeno capaz de reaccionar con el agente acilante pueden incluir, entre otros: dimetilaminopropilamina, N,N-dimetil aminopropilamina, N,N-dietil-aminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, aminas isoméricas, que incluyen butilendiaminas, pentanodiaminas, hexanodiaminas y heptanodiaminas, dietilentriamina, dipropilentriamina, dibutilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexametilentetramina y bis(hexametilen) triamina, los diaminobencenos, las diaminopiridinas, N-metil-3-amino-1-propilamina, o mezclas de los mismos. Los compuestos que contienen nitrógeno capaces de reaccionar con el agente acilante y que además tienen un grupo amino cuaternizable pueden incluir además compuestos heterocíclicos sustituidos con aminoalquilo tales como 1-(3-aminopropil)imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolino, 1-(2 aminoetilo)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina, 3'3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina). Compuestos que contienen nitrógeno adicionales capaces de reaccionar con el agente acilante y que tienen un grupo amino cuaternizable incluyen alcanolaminas que incluyen pero no se limitan a trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietil)amina, N,N,N-tris(hidroximetil)amina, NN-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, 2-(diisopropilamino)etanol, 2-(dibutilamino)etanol, 3-dimetilamino-1-propanol, 3 dietilamino-1-propanol, 1-dimetilamino-2-propanol, 1-dietilamino-2-propanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-1propanol, 5-dimetilamino-2-propanol, 2-[2-(dimetilamino)etoxi]-etanol, 4-metil-2-{piperidino metil}fenol, 1-bencil-3-pirrolidinol, 1-bencilpirrolidina-2-metanol, 2,4,6-tri (dimetilaminometil)fenol, aminas dialcoxiladas tales como Ethermeen T12. En algunas realizaciones, el compuesto que contiene nitrógeno excluye dimetilaminopropilamina.

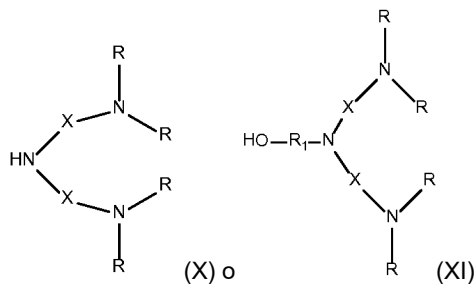
En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno puede ser un imidazol, por ejemplo, como se representa mediante la siguiente fórmula



Imidazol (IX)

en el que R es una amina o alcohol capaz de condensarse con dicho agente acilante sustituido con hidrocarbilo y que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno puede representarse por al menos una de las fórmulas X o XI:



en el que cada X puede ser, individualmente, un grupo hidrocarbilenos de C1 a C6, y cada R puede ser, individualmente, un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C1 a C6. En una realización, X puede ser, por ejemplo, un grupo alquileo C1, C2 o C3. En las mismas o diferentes realizaciones, cada R puede ser, por ejemplo, H o un grupo alquilo C1, C2 o C3.

Compuesto cuaternizable

Los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo y los compuestos que contienen nitrógeno descritos anteriormente se hacen reaccionar juntos para formar un compuesto cuaternizable. Los métodos y procedimientos para hacer reaccionar los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo y los compuestos que contienen nitrógeno son bien conocidos en la técnica.

En realizaciones, la reacción entre los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo y los compuestos que contienen nitrógeno se puede llevar a cabo a temperaturas inferiores a aproximadamente 80°C, tal como entre aproximadamente 30 y aproximadamente 70 o 75°C, o aproximadamente 40 y aproximadamente 60°C. A las temperaturas anteriores, se puede producir agua durante la condensación, que aquí se denomina agua de reacción. En algunas realizaciones, el agua de reacción se puede eliminar durante la reacción, de manera que el agua de reacción no vuelve a la reacción y reacciona adicionalmente.

Los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo y los compuestos que contienen nitrógeno pueden reaccionar en una proporción de 1:1, pero la reacción también puede contener los reactivos respectivos (es decir, agente acilante sustituido con hidrocarbilo:compuesto que contiene nitrógeno) de 3:1 a 1:1.2, o de 2.5:1 a 1:1.1, y en algunas realizaciones de 2:1 a 1:1.05.

Agente cuaternizante

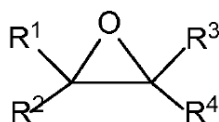
La sal de amonio cuaternario se puede formar cuando el compuesto cuaternizable, es decir, los productos de reacción del agente de acilación sustituido con hidrocarbilo y los compuestos que contienen nitrógeno descritos anteriormente, se hacen reaccionar con un agente de cuaternización. Los agentes de cuaternización adecuados pueden incluir, por ejemplo, sulfatos de dialquilo, haluros de alquilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; epóxidos de hidrocarbilo, carboxilatos, ésteres de alquilo y mezclas de los mismos.

En una realización, el agente de cuaternización puede incluir haluros de alquilo, tales como cloruros, yoduros o bromuros; sulfonatos de alquilo; sulfatos de dialquilo, tales como sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo; sultones fosfatos de alquilo; tales como, trialquilfosfatos C1-12; di C1-12 alquilfosfatos; boratos; alquil boratos C1-12; alquil nitritos; nitratos de alquilo; carbonatos de dialquilo, tales como oxalato de dimetilo; alcanos de alquilo, tales como metilsalicilato; alquilditiofosfatos de O,O-di-C1-12; o mezclas de los mismos.

En una realización, el agente de cuaternización puede derivarse de sulfatos de dialquilo tales como sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo, N-óxidos, sultonas tales como propano y butano sultona; haluros de alquilo, acilo o arilo, tales como cloruro de metilo y etilo, bromuro o yoduro o cloruro de bencilo, y un hidrocarbilo (o alquilo) carbonatos sustituidos. Si el haluro de alquilo es cloruro de bencilo, el anillo aromático está opcionalmente sustituido adicionalmente con grupos alquilo o alquencilo.

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

En otra realización, el agente de cuaternización puede ser un epóxido de hidrocarbilo, por ejemplo, como se representa mediante la siguiente fórmula:



(XII)

en el que R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 50 átomos de carbono. Los ejemplos de epóxidos de hidrocarbilo incluyen: óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y combinaciones de los mismos. En una realización, el agente de cuaternización no contiene óxido de estireno.

En algunas realizaciones, el epóxido de hidrocarbilo puede ser un epóxido funcionalizado con alcohol, epóxidos de C4 a C14 y mezclas de los mismos. En otra realización, el epóxido puede ser un epóxido C4 a C20.

Los ejemplos de epóxidos C4 a C14 son aquellos de fórmula XII en la que R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C2 a C12. En una realización, los epóxidos pueden ser epóxidos C4 a C14. Los epóxidos adecuados como agentes de cuaternización en la presente tecnología pueden incluir, por ejemplo, epóxidos de C4 a C14 que tienen sustituyentes de hidrocarbilo lineales, tales como, por ejemplo, 2-

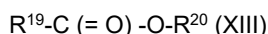
etiloxirano, 2-propiloxirano y similares, y epóxidos de C4 a C14 que tienen y sustituyentes cíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, óxido de estireno. Los epóxidos de C4 a C14 también pueden incluir tri-glicéridos, grasas o aceites epoxidados; ésteres alquílicos epoxidados de ácidos grasos; y mezclas de los mismos.

5 Los ejemplos de epóxidos funcionalizados con alcohol pueden incluir aquellos de fórmula XII en donde R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que contiene hidroxilo. En una realización, el grupo hidrocarbilo que contiene hidroxilo puede contener de 2 a 32, o de 3 a 28, o incluso de 3 a 24 átomos de carbono. Los derivados de epóxido funcionalizados con alcohol ejemplares pueden incluir, por ejemplo, glicidol y similares.

10 En algunas realizaciones, el epóxido de hidrocarbilo se puede emplear en combinación con un ácido. El ácido usado con el epóxido de hidrocarbilo puede ser un componente separado, como el ácido acético. En otras realizaciones, puede estar presente una pequeña cantidad de un componente ácido, pero a <0.2 o incluso <0.1 moles de ácido por mol de agente acilante de hidrocarbilo. Estos ácidos también pueden usarse con los otros agentes de cuaternización descritos anteriormente, incluidos los carbonatos sustituidos con hidrocarbilo y los materiales relacionados que se describen a continuación.

En algunas realizaciones, el agente de cuaternización no contiene ningún grupo sustituyente que contenga más de 20 átomos de carbono.

20 En otra realización, el agente de cuaternización puede ser un éster de un ácido carboxílico capaz de reaccionar con una amina terciaria para formar una sal de amonio cuaternario, o un éster de un ácido policarboxílico. En un sentido general, tales materiales pueden describirse como compuestos que tienen la estructura:



25 donde R¹⁹ es un grupo alquilo, alquenilo, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido y R²⁰ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 22 átomos de carbono.

30 Los compuestos adecuados incluyen ésteres de ácidos carboxílicos que tienen un pKa de 3.5 o menos. En algunas realizaciones, el compuesto es un éster de un ácido carboxílico seleccionado de un ácido carboxílico aromático sustituido, un ácido α-hidroxicarboxílico y un ácido policarboxílico. En algunas realizaciones, el compuesto es un éster de un ácido carboxílico aromático sustituido y, por lo tanto, R¹⁹ es un grupo arilo sustituido. R¹⁹ puede ser un grupo arilo sustituido que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo naftilo. R¹⁹ puede estar adecuadamente sustituido con uno o más grupos seleccionados de carboalcoxi, nitro, ciano, hidroxilo, SR' o NR'R" donde cada uno de R' y R" puede ser independientemente hidrógeno, o un alquilo, alquenilo opcionalmente sustituido, grupos arilo o carboalcoxi. En algunas realizaciones, R' y R" son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 22, de 1 a 16, de 1 a 10, o incluso de 1 a 4 átomos de carbono.

40 En algunas realizaciones, R¹⁹ en la fórmula anterior es un grupo arilo sustituido con uno o más grupos seleccionados entre hidroxilo, carboalcoxi, nitro, ciano y NH₂. R¹⁹ puede ser un grupo arilo polisustituido, por ejemplo, trihidroxifenilo, pero también puede ser un grupo arilo monosustituido, por ejemplo, un grupo arilo orto sustituido. R¹⁹ puede estar sustituido con un grupo seleccionado de OH, NH₂, NO₂ o COOMe. Adecuadamente, R¹⁹ es un grupo arilo sustituido con hidroxilo. En algunas realizaciones, R¹⁹ es un grupo 2-hidroxifenilo. R²⁰ puede ser un grupo alquilo o alquilarilo, por ejemplo, un grupo alquilo o alquilarilo que contiene de 1 a 16 átomos de carbono, o de 1 a 10, o de 1 a 8 átomos de carbono. R²⁰ puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, bencilo o uno de sus isómeros. En algunas realizaciones, R²⁰ es bencilo o metilo. En algunas realizaciones, el agente cuaternizante es salicilato de metilo. En algunas realizaciones, el agente de cuaternización excluye salicilato de metilo.

50 En algunas realizaciones, el agente de cuaternización es un éster de un ácido alfa-hidroxicarboxílico. Los compuestos de este tipo adecuados para su uso en el presente documento se describen en el documento EP 1254889. Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen el residuo de un ácido alfa-hidroxicarboxílico incluyen (i) ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, fenilo y alilo del ácido 2-hidroxiisobutírico; (ii) ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, fenilo y alilo del ácido 2-hidroxi-2-metilbutírico; (iii) ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, fenilo y alilo del ácido 2-hidroxi-2-etilbutírico; (iv) ésteres metílicos de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, fenilo y alilo del ácido láctico; y (v) ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, bencilo, y fenilo del ácido glicólico. En algunas realizaciones, el agente de cuaternización comprende 2-hidroxiisobutirato de metilo.

60 En algunas realizaciones, el agente cuaternizante comprende un éster de un ácido policarboxílico. En esta definición queremos incluir ácidos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos que tienen más de 2 fracciones ácidas. En algunas realizaciones, los ésteres son ésteres alquílicos con grupos alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen diésteres de ácido oxálico, diésteres de ácido ftálico, diésteres de ácido maleico, diésteres de ácido malónico o diésteres o triésteres de ácido cítrico.

65

En algunas realizaciones, el agente de cuaternización es un éster de un ácido carboxílico que tiene un pKa inferior a 3.5. En tales realizaciones en las que el compuesto incluye más de un grupo ácido, queremos referirnos a la primera constante de disociación. El agente de cuaternización se puede seleccionar de un éster de un ácido carboxílico seleccionado de uno o más de ácido oxálico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido cítrico, ácido nitrobenzoico, ácido aminobenzoico y ácido 2,4,6-trihidroxibenzoico. En algunas realizaciones, el agente de cuaternización incluye oxalato de dimetilo, un tereftalato, tal como tereftalato de dimetilo, y 2-nitrobenzoato de metilo.

También se pueden emplear agentes cuaternizantes capaces de acoplar más de un compuesto cuaternizable. Al “acoplar” más de un compuesto cuaternizable, se entiende que al menos dos compuestos cuaternizables reaccionan con el mismo agente de cuaternización para formar un compuesto de al menos dos compuestos cuaternizables enlazados por el agente de cuaternización. Dichos agentes de cuaternización pueden, en algunos casos, también denominarse agentes de cuaternización de acoplamiento en el presente documento y pueden incluir, por ejemplo, poliepóxidos, tales como, por ejemplo, epóxidos di-, tri- o superiores; polihaluros; haluros de epoxi, poliésteres aromáticos y mezclas de los mismos.

En una realización, el agente de cuaternización puede ser un poliepóxido. Los poliepóxidos pueden incluir, por ejemplo, poliglicidilos que pueden incluir, por ejemplo, di-epoxioctano; etilenglicol diglicidil éter; neopentilglicol diglicidil éter; 1,4-butanodiol diglicidil éter; 3(bis(glicidil oximetil)-metoxi)-1,2-propanodiol; 1,4-ciclohexano dimetanol diglicidil éter; diepoxiciclooctano, bisfenol A diglicidil éter 4-vinil-1-ciclohexeno diepóxido; N,N-diglicidil-4-4glicidiloxianilina; 1,6-hexano diglicidil éter; trimetilolpropanetriglicidil éter; éter diglicidílico de polipropilenglicol; triglicéridos, grasas o aceites poliepoxidados; y mezclas de los mismos.

En una realización, el agente de cuaternización puede derivarse de polihaluros, tales como, por ejemplo, cloruros, yoduros o bromuros. Tales polihaluros pueden incluir, pero no se limitan a, 1,5-dibromopentano; 1,4-diiodobutano; 1,5-dicloropentano; 1,12-diclorododecano; 1,12-dibromododecano; 1,2-diiodoetano; 1,2-dibromoetano; y mezclas de los mismos.

En una realización, el agente de cuaternización puede ser un haluro de epoxi, tal como, por ejemplo, epiclorhidrina y similares.

El agente cuaternizante también puede ser un éster poliaromático. Los ejemplos de ésteres poliaromáticos pueden incluir, pero no se limitan a, 4,4'-oxibis(metilbenzoato); dimetilftalato; y mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, la relación molar del compuesto cuaternizable al agente de cuaternización es 1:0.1 a 2, o 1:1 a 1.5, o 1:1 a 1.3. En algunas realizaciones, particularmente cuando se emplea un agente de cuaternización de acoplamiento, la relación del compuesto cuaternizable al agente de cuaternización puede ser de 2:1 a 1:1.

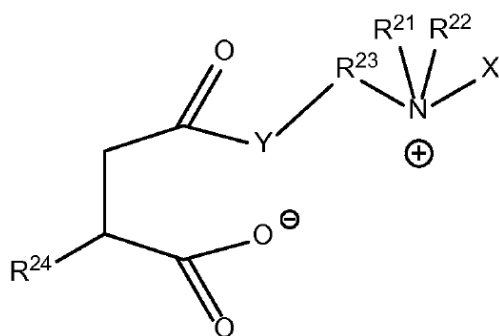
Cualquiera de los agentes de cuaternización descritos anteriormente, incluyendo los epóxidos de hidrocarbilo, puede usarse en combinación con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-etilhexanoico, y similares.

En algunas realizaciones, el agente de cuaternización se puede emplear en presencia de un disolvente prótico, tal como, por ejemplo, 2-etilhexanol, agua y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el agente de cuaternización se puede emplear en presencia de un ácido. En otra realización más, el agente de cuaternización se puede emplear en presencia de un ácido y un disolvente prótico. En algunas realizaciones, el ácido puede ser un componente ácido además del grupo ácido presente en la estructura del agente acilante. En realizaciones adicionales, la reacción puede estar libre de, o esencialmente libre de, cualquier componente ácido adicional distinto del grupo ácido presente en la estructura del agente acilante. Por “libre de” se entiende completamente libre, y por “esencialmente libre” se entiende una cantidad que no afecta materialmente las características esenciales o básicas y novedosas de la composición, como, por ejemplo, menos del 1% en peso.

Estructura

Si bien el proceso para preparar las sales de amonio cuaternario puede producir una mezcla que no se puede definir fácilmente, aparte de las etapas del proceso, en algunas circunstancias se pueden esperar ciertos componentes estructurales.

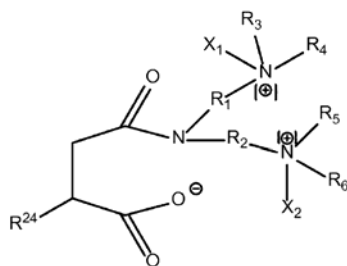
En algunas realizaciones, la sal de amonio cuaternario puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en un catión representado por la siguiente fórmula:



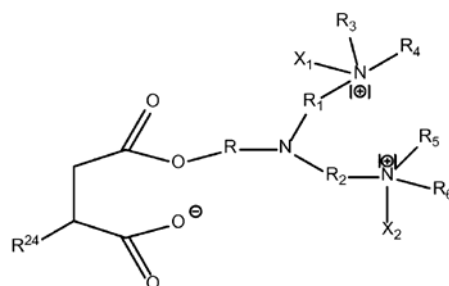
(XVI)

en donde: R^{21} y R^{22} son grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono; R^{23} es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; R^{24} es un grupo hidrocarbilo que contiene de 20 a 55 átomos de carbono, o de 25 a 50, o de 28 a 43 o 47 átomos de carbono; X es un grupo derivado del agente cuaternizante; e Y es oxígeno o nitrógeno.

En algunas realizaciones, la sal de amonio cuaternario puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en un catión representado por las siguientes fórmulas:



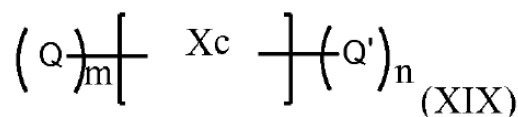
(XVI)



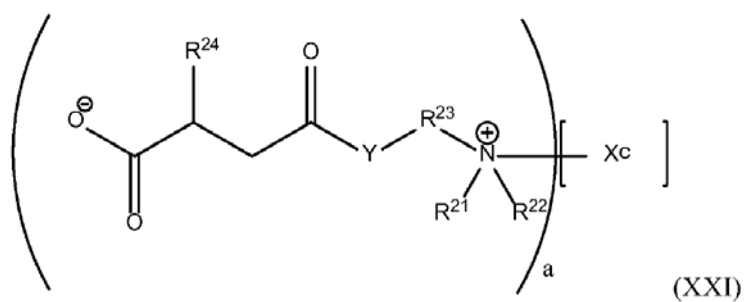
(XVII)

en donde: R puede ser un grupo alquilo C1 a C6; R_1 y R_2 , individualmente, pueden ser un grupo hidrocarbilo C1 a C6, por ejemplo un grupo alquilo C1, C2 o C3; R_3 , R_4 , R_5 y R_6 , individuales, pueden ser hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1 a C6, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C1, C2 o C3; R^{24} es un grupo hidrocarbilo que contiene de 20 a 55 átomos de carbono, o de 25 a 50, o de 28 a 43 o 47 átomos de carbono; X_1 y X_2 , individualmente, pueden ser H o un grupo derivado del agente de cuaternización, siempre que al menos uno de X_1 y X_2 sea un grupo derivado del agente de cuaternización.

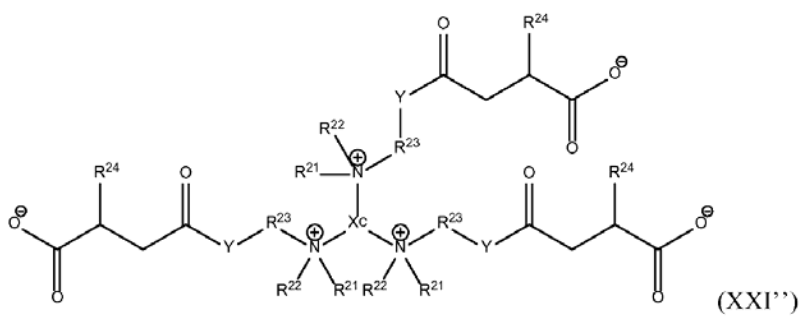
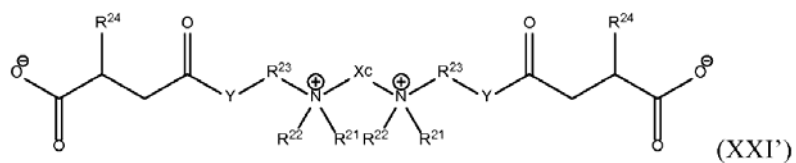
En algunas realizaciones, la sal de amonio cuaternario puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en un compuesto de amonio cuaternario acoplado representado por la siguiente fórmula:



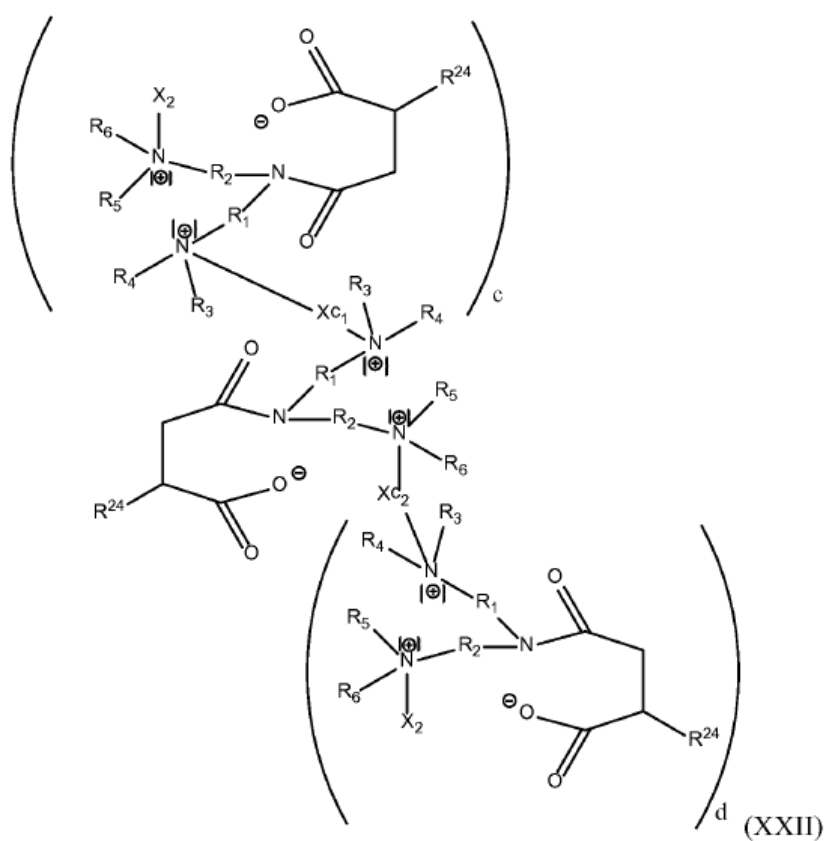
en el que: Q y Q' son iguales o diferentes y representan compuestos cuaternizables, m y n son, individualmente, números enteros de entre 1 y 4, y X_c representa un grupo derivado de un agente de cuaternización de acoplamiento, tal como, por ejemplo, 1,4-butanodiol diglicidil éter, o bisfenol A diglicidil éter. Los ejemplos de compuestos de amonio cuaternario acoplados pueden incluir, por ejemplo, cualquiera de las siguientes fórmulas:



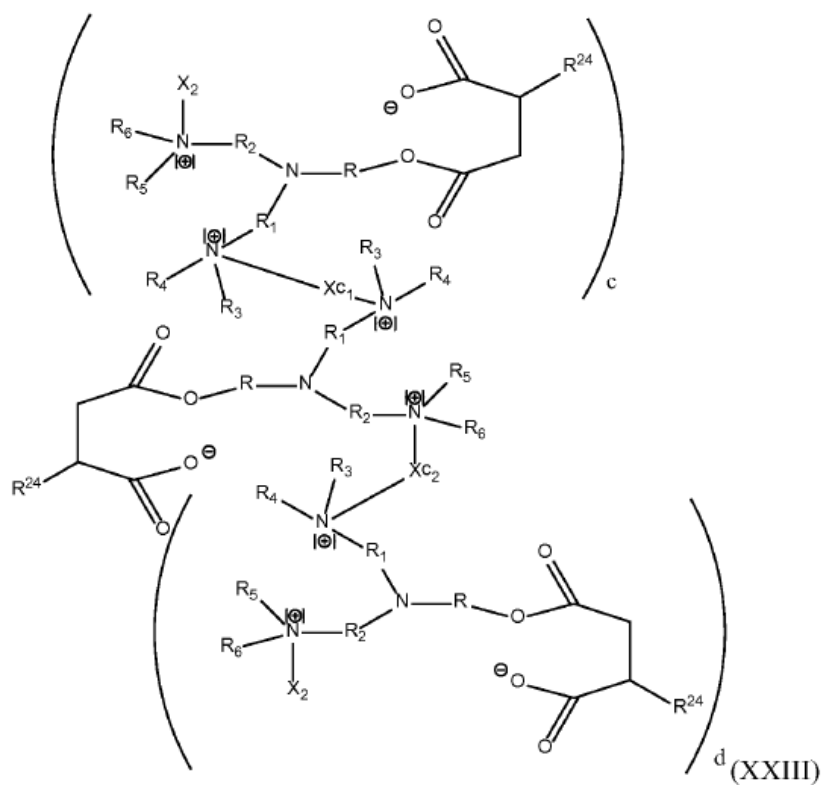
en el que a es un número entero de 2 a 8. un ejemplo de fórmula XXI donde a es 2 o 3 puede representarse, por ejemplo, mediante la fórmula XXI' y XXI'', respectivamente;



Otros ejemplos de compuestos de amonio cuaternario acoplados pueden ser, por ejemplo, los proporcionados en las fórmulas XXII y XXIII a continuación:



en el que c y d son, individualmente, 0 o 1;



5 donde c y d son, individualmente, 0 o 1, y donde R a R²⁴ y X₁, X₂ y X_c en cada caso son como se describió anteriormente.

Composiciones

En una realización, la presente tecnología proporciona una composición que comprende una amida o éster que contiene sal de amonio cuaternario, y el uso de la composición en una composición de combustible para mejorar la eliminación de agua de la composición de combustible.

Combustible

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un combustible que es líquido a temperatura ambiente y es útil para alimentar un motor. El combustible es normalmente un líquido en condiciones ambientales, por ejemplo, temperatura ambiente (20 a 30°C). El combustible puede ser un combustible de hidrocarburo, un combustible no hidrocarburo o una mezcla de los mismos. El combustible de hidrocarburo puede ser un destilado de petróleo para incluir una gasolina como se define en la especificación EN228 o ASTM D4814, o un combustible diésel como se define en la especificación EN590 o ASTM D975. En una realización de la invención, el combustible es una gasolina, y en otras realizaciones, el combustible es una gasolina con plomo, o una gasolina sin plomo. En otra realización de esta invención, el combustible es un combustible diésel. El combustible de hidrocarburo puede ser un hidrocarburo preparado por un proceso de gas a líquido para incluir, por ejemplo, hidrocarburos preparados por un proceso tal como el proceso de Fischer-Tropsch. El combustible no hidrocarbonado puede ser una composición que contiene oxígeno, a menudo denominada un compuesto oxigenado, para incluir un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un nitroalcano o una mezcla de los mismos. El combustible no hidrocarburo puede incluir, por ejemplo, metanol, etanol, metil t-butil éter, metil etil cetona, aceites y/o grasas transesterificados de plantas y animales tales como éster metílico de colza y éster metílico de soja, y nitrometano. Las mezclas de combustibles de hidrocarburos y no hidrocarburos pueden incluir, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol, combustible diésel y etanol, y combustible diésel y un aceite vegetal transesterificado tal como éster metílico de colza. En una realización de la invención, el combustible líquido es una emulsión de agua en un combustible de hidrocarburo, un combustible no hidrocarbonado o una mezcla de los mismos. En varias realizaciones de esta invención, el combustible puede tener un contenido de azufre en una base en peso de 5000 ppm o menos, 1000 ppm o menos, 300 ppm o menos, 200 ppm o menos, 30 ppm o menos, o 10 ppm o menos. En otra realización, el combustible puede tener un contenido de azufre en una base en peso de 1 a 100 ppm. En una realización, el combustible contiene 0 ppm a 1000 ppm, o 0 a 500 ppm, o 0 a 100 ppm, o 0 a 50 ppm, o 0 a 25 ppm, o 0 a 10 ppm, o 0 a 5 ppm de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o mezclas de los mismos. En otra realización, el combustible contiene de 1 a 10 ppm en peso de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o mezclas de los mismos. Es bien sabido en la técnica que un combustible que contiene metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o mezclas de los mismos tiene una mayor tendencia a formar depósitos y, por lo tanto, los inyectores de riel común a se tapan o ensucian. El combustible de la invención está presente en una composición de combustible en una cantidad mayor que generalmente es mayor que 50 por ciento en peso, y en otras realizaciones está presente en más de 90 por ciento en peso, más de 95 por ciento en peso, más de 99.5 por ciento en peso, o más de 99.8 por ciento en peso.

Las tasas de tratamiento de la composición que comprenden una sal de amonio cuaternario que contiene un amida/éster con un peso molecular promedio en número de 300-750 ("amida/éster quat") a un rango de combustible de 5 a 1000 ppm por un peso total del combustible, o 5 a 500 ppm, o 10 a 250 ppm, o 10 a 150 ppm, o 15 a 100 ppm. En otras realizaciones, el intervalo de velocidad de tratamiento puede ser de 250 a 1000 ppm, o de 250 a 750 ppm, o de 500 a 750 ppm o de 250 ppm a 500 ppm.

Diversos

Las composiciones de combustible y/o lubricantes de la presente invención incluyen el amida/éster quat descrito anteriormente y también pueden incluir uno o más aditivos adicionales. Dichos aditivos de rendimiento adicionales pueden agregarse a cualquiera de las composiciones descritas según los resultados deseados y la aplicación en la que se utilizará la composición.

Aunque cualquiera de los aditivos de rendimiento adicionales descritos en el presente documento se pueden usar en cualquiera de las composiciones de combustible y/o lubricantes de la invención, los siguientes aditivos adicionales son particularmente útiles para composiciones de combustible y/o lubricantes: antioxidantes, inhibidores de la corrosión, detergentes y/o aditivos dispersantes distintos a los descritos anteriormente, mejoradores del flujo en frío, inhibidores de espuma, desemulsionantes, agentes lubricantes, desactivadores de metales, aditivos de recesión del asiento de la válvula, biocidas, agentes antiestáticos, desecadores, fluidificantes, mejoradores de la combustión, agentes de hinchamiento de sellos, polímeros de control de cera, inhibidores de incrustaciones, inhibidores de hidratos de gas, o cualquier combinación de los mismos.

Los desemulsionantes adecuados para usar con el amida/éster quat de la presente tecnología pueden incluir, pero no se limitan a, arilsulfonatos y alcohol polialcoxilado, tales como, por ejemplo, copolímeros de polietileno y óxido de polipropileno y similares. Los desemulsionantes también pueden comprender compuestos que contienen nitrógeno tales como compuestos de oxazolina e imidazolina y aminas grasas, así como compuestos de Mannich. Los compuestos de Mannich son los productos de reacción de alquifenoles y aldehídos (especialmente formaldehído) y

aminas (especialmente condensados de aminas y polialquilenpoliaminas). Los materiales descritos en las siguientes patentes de EE. UU. son ilustrativos: Patente de EE. UU. No. 3,036,003; 3,236,770; 3,414,347; 3,448,047; 3,461,172; 3,539,633; 3,586,629; 3,591,598; 3,634,515; 3,725,480; 3,726,882; y 3,980,569. Otros desemulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de fenol y naftalensulfonatos sustituidos con alquilo y las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos grasos, y también compuestos neutros tales como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, el etoxilato de tert-butilfenol o el etoxilato de tert-pentilfenol, los ácidos grasos, los alquilfenoles, los productos de condensación de óxido de etileno (OE) y el óxido de propileno (PO), por ejemplo, que incluye en forma de copolímeros de bloques EO/PO, polietileniminas o polisiloxanos. Se puede emplear cualquiera de los demulsificadores disponibles comercialmente, adecuadamente en una cantidad suficiente para proporcionar un nivel de tratamiento de 5 a 50 ppm en el combustible. En una realización, no hay un demulsificador presente en la composición de combustible y/o lubricante. Los desemulsionantes pueden usarse solos o en combinación. Algunos demulsificadores están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Nalco o Baker Hughes.

Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, fenoles impedidos o derivados de los mismos y/o diarilaminas o derivados de los mismos. Los aditivos detergentes/dispersantes adecuados incluyen, por ejemplo, polietereaminas o detergentes que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a los detergentes/dispersantes PIB amina, detergentes/dispersantes de succinimida y otros detergentes/dispersantes de sal cuaternaria que incluyen detergentes/dispersantes de amina y/o PIB/amina cuaternizados derivados de poliisobutilsuccinimida. Los mejoradores de flujo en frío adecuados incluyen, por ejemplo, copolímeros esterificados de anhídrido maleico y estireno y/o copolímeros de etileno y acetato de vinilo. Los mejoradores adecuados de la lubricidad o los modificadores de la fricción se basan típicamente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Los ejemplos típicos son ácidos grasos de aceite de pino, como se describe, por ejemplo, en WO 98/004656, y monooleato de glicerilo. Los productos de reacción, descritos en la patente de EE. UU. 6,743,266 B2, de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo, triglicéridos, y alcanolaminas también son adecuados como tales mejoradores de la lubricidad. Los ejemplos adicionales incluyen ácidos grasos de aceites altos comerciales que contienen hidrocarburos policíclicos y/o ácidos de colofonia. Los desactivadores de metales adecuados incluyen, por ejemplo, triazoles aromáticos o derivados de los mismos, que incluyen, entre otros, benzotriazol. Otros desactivadores metálicos adecuados son, por ejemplo, derivados de ácido salicílico tales como N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina. Aditivos de recesión de asiento de válvula adecuados incluyen, por ejemplo, sales de sulfosuccinato de metal alcalino. Los inhibidores de espuma y/o antiespumantes adecuados incluyen, por ejemplo, siliconas orgánicas tales como polidimetilsiloxano, polietilsiloxano, polidietilsiloxano, poliácridatos y polimetacrilatos, trimetil-trifluoro-propilmetil-siloxano y similares. Los fluidificantes adecuados incluyen, por ejemplo, aceites minerales y/o poli(alfa-olefinas) y/o poliéteres. Los mejoradores de combustión incluyen, por ejemplo, mejoradores de octano y cetano. Los mejoradores adecuados del índice de cetano son, por ejemplo, nitratos alifáticos tales como nitrato de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo y peróxidos tales como peróxido de di-tert-butilo.

Los aditivos de rendimiento adicionales, que pueden estar presentes en las composiciones de combustible, también incluyen modificadores de fricción de diéster, di-amida, éster-amida y éster-imida preparados por reacción de un ácido α -hidroxi con una amina y/o alcohol opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación conocido. Los ejemplos de ácidos α -hidroxi incluyen ácido glicólico, ácido láctico, ácido α -hidroxicarboxílico (como el ácido tartárico) y/o un ácido α -hidroxi tricarboxílico (como el ácido cítrico), con una amina y/o alcohol, opcionalmente en la presencia de un conocido catalizador de esterificación. Estos modificadores de fricción, a menudo derivados del ácido tartárico, ácido cítrico, o derivados de los mismos, pueden derivarse de aminas y/o alcoholes que están ramificados, lo que resulta en modificadores de fricción que tienen cantidades significativas de grupos hidrocarbilo ramificados presentes dentro de su estructura. Ejemplos de alcoholes ramificados adecuados utilizados para preparar tales modificadores de fricción incluyen 2-etilhexanol, isotridecanol, alcoholes de Guerbet y mezclas de los mismos.

Los modificadores de fricción pueden estar presentes en 0 a 6% en peso o 0.001 a 4% en peso, o 0.01 a 2% en peso o 0.05 a 3% en peso o 0.1 a 2% en peso o 0.1 a 1% en peso o 0.001 a 0.01% en peso.

Los aditivos de rendimiento adicionales pueden comprender un detergente/dispersante que comprende un agente acilante sustituido con hidrocarbilo. El agente acilante puede ser, por ejemplo, un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo, o el producto de condensación de un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo con una amina o un alcohol; es decir, una succinimida sustituida con hidrocarbilo o succinato sustituido con hidrocarbilo. En una realización, el detergente/dispersante puede ser un ácido succínico, amida o éster sustituido con poliisobutenilo, en el que el sustituyente poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. En algunas realizaciones, el detergente puede ser un ácido succínico, amida o éster sustituido de C6 a C18. Se puede encontrar una descripción más detallada de los detergentes de agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo desde el párrafo [0017] hasta [0036] de la Publicación de Estados Unidos 2011/0219674, publicada en septiembre 15, 2011.

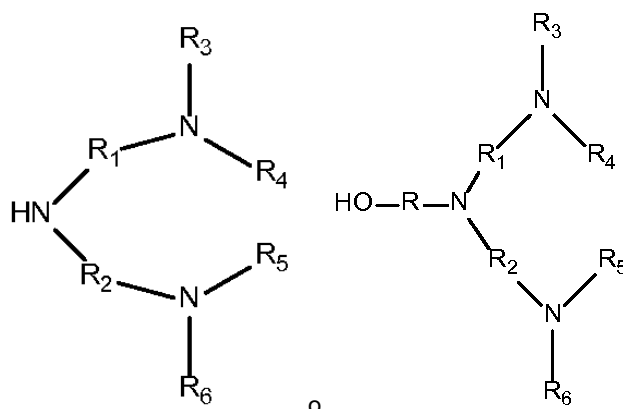
En una realización, el detergente/dispersante adicional puede ser una sal de amonio cuaternario distinta de la de la presente tecnología. Las sales de amonio cuaternario adicionales pueden ser sales de amonio cuaternario preparadas a partir de agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo, tales como, por ejemplo, ácidos o anhídridos poliisobutil succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número mayor

que 1200 M_n, ácidos poliisobutil succínicos o anhídridos, que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 300 a 750, o anhídridos de ácidos poliisobutil succínicos, que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 1000 M_n.

En una realización, las sales de amonio cuaternario adicionales preparadas a partir de la reacción del compuesto que contiene nitrógeno y un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 1300 a 3000 es una amida o éster. En una realización, las sales de amonio cuaternario preparadas a partir de la reacción de un compuesto que contiene nitrógeno y un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número superior a 1200 M_n o que tiene un sustituyente de hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 350 a 750 es una imida.

En otra realización más, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo puede incluir un ácido mono, dímero o trímero carboxílico con 8 a 54 átomos de carbono y es reactivo con aminas primarias o secundarias. Los ácidos adecuados incluyen, entre otros, los ácidos mono, dímero o trímero del ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido α-linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido erúxico y ácido docosahexaenoico.

En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno de las sales de amonio cuaternario adicionales es un compuesto que contiene imidazol o nitrógeno de cualquiera de las fórmulas.

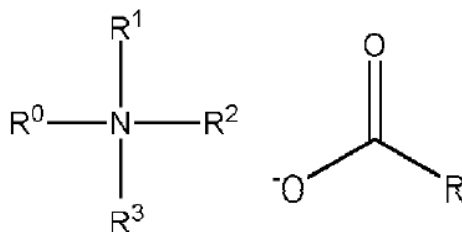


en el que R puede ser un grupo alquileo C₁ a C₆; cada uno de R₁ y R₂, individualmente, puede ser un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₆; y cada uno de R₃, R₄, R₅ y R₆, individualmente, puede ser un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₆.

En otras realizaciones, el agente de cuaternización usado para preparar las sales de amonio cuaternario adicionales puede ser un sulfato de dialquilo, un haluro de alquilo, un carbonato sustituido con hidrocarbilo, un epóxido de hidrocarbilo, un carboxilato, ésteres de alquilo, o mezclas de los mismos. En algunos casos, el agente de cuaternización puede ser un epóxido de hidrocarbilo. En algunos casos, el agente cuaternizante puede ser un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido. En algunos casos, el agente cuaternizante puede ser un salicilato, oxalato o tereftalato. En una realización, el epóxido de hidrocarbilo es un epóxido funcionalizado con alcohol o epóxido de C₄ a C₁₄. En otra realización, el epóxido puede ser un epóxido C₄ a C₂₀.

En algunas realizaciones, el agente de cuaternización es multifuncional, dando como resultado que las sales de amonio cuaternario adicionales son sales de amonio cuaternario acopladas.

Las sales de amonio cuaternario adicionales incluyen, pero no se limitan a, sales de amonio cuaternario que tienen una fracción hidrófoba en el anión. Los compuestos ejemplares incluyen compuestos de amonio cuaternario que tienen la siguiente fórmula:



en donde R⁰, R¹, R² y R³ es cada uno individualmente un grupo alquilo, alquenilo o arilo opcionalmente sustituido y R incluye una fracción hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene al menos 5 átomos de carbono.

Las sales de amonio cuaternario adicionales también pueden incluir polietereaminas que son los productos de reacción de una amina sustituida con poliéter que comprende al menos un grupo amino cuaternizable terciario y un agente de cuaternización que convierte el grupo amino terciario en un grupo de amonio cuaternario.

Los dispersantes también pueden tratarse posteriormente por reacción con cualquiera de una variedad de agentes. Entre estos se encuentran urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro y compuestos de fósforo. Las referencias que detallan dicho tratamiento se enumeran en la patente de EE. UU. No. 4,654,403.

Las composiciones de combustible y/o lubricantes de la invención pueden incluir un aditivo detergente diferente de la tecnología de amida/éster quat. La mayoría de los detergentes convencionales utilizados en el campo de la lubricación de motores obtienen la mayor parte o la totalidad de su basicidad o TBN a partir de la presencia de compuestos que contienen metales básicos (hidróxidos, óxidos o carbonatos de metales, generalmente basados en metales como el calcio, el magnesio o el sodio). Dichos detergentes sobrebasados metálicos, también conocidos como sales sobrebasadas o sobrebasadas, son generalmente sistemas newtonianos homogéneos de una sola fase caracterizados por un contenido de metal en exceso del que estaría presente para la neutralización de acuerdo con la estequiometría del metal y el compuesto orgánico ácido particular que reaccionó con el metal. Los materiales sobrebasificados se preparan típicamente haciendo reaccionar un material ácido (típicamente un ácido inorgánico o ácido carboxílico inferior, como el dióxido de carbono) con una mezcla de un compuesto orgánico ácido (también denominado sustrato), un exceso estequiométrico de una base metálica, típicamente en un medio de reacción de un solvente orgánico inerte (por ejemplo, aceite mineral, nafta, tolueno, xileno) para el sustrato orgánico ácido. Típicamente, también está presente una pequeña cantidad de promotor, como un fenol o alcohol, y en algunos casos una pequeña cantidad de agua. El sustrato orgánico ácido normalmente tendrá un número suficiente de átomos de carbono para proporcionar un grado de solubilidad en aceite.

Dichos materiales sobrebasados convencionales y sus métodos de preparación son bien conocidos por los expertos en la materia. Las patentes que describen técnicas para hacer sales metálicas básicas de ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, fenoles, ácidos fosfónicos y mezclas de dos o más de estos incluyen las Patentes de EE. UU. No. 2,501,731; 2,616,905; 2,616,911; 2,616,925; 2,777,874; 3,256,186; 3,384,585; 3,365,396; 3,320,162; 3,318,809; 3,488,284; y 3,629,109. Los detergentes de salixarato se describen en las patentes de EE. UU. No. 6,200,936. En ciertas realizaciones, el detergente puede contener un detergente de salicilato que contiene metal, tal como un detergente de salicilato sustituido con hidrocarbilo de calcio sobrebasificado y se describe en la Patente de EE. UU. Nos. 5,688,751 y 4,627,928.

Los mejoradores de la viscosidad (también denominados a veces mejoradores del índice de viscosidad o modificadores de la viscosidad) pueden incluirse en las composiciones de combustible y/o lubricantes de esta invención. Los mejoradores de la viscosidad son generalmente polímeros, que incluyen poliisobutenos, polimetacrilatos (PMA) y ésteres de ácido polimetacrílico, polímeros de dieno hidrogenado, polialquilestirenos, copolímeros de estireno-anhídrido maleico esterificados, copolímeros de dieno conjugados con alquenilareno hidrogenado y poliolefinas. Los PMA se preparan a partir de mezclas de monómeros de metacrilato que tienen diferentes grupos alquilo. Los grupos alquilo pueden ser grupos de cadena lineal o ramificada que contienen de 1 a 18 átomos de carbono. La mayoría de los PMA son modificadores de la viscosidad, así como depresores del punto de fluidez.

Los mejoradores de la viscosidad multifuncionales, que también tienen propiedades dispersantes y/o antioxidantes, son conocidos y se pueden usar opcionalmente en las composiciones de combustible y/o lubricantes. Los modificadores de la viscosidad dispersante (DVM) son un ejemplo de tales aditivos multifuncionales. Los DVM se preparan típicamente mediante la copolimerización de una pequeña cantidad de un monómero que contiene nitrógeno con metacrilatos de alquilo, dando como resultado un aditivo con alguna combinación de dispersión, modificación de la viscosidad, depresión del punto de vertido y dispersión. La vinil piridina, la N-vinil pirrolidona y el metacrilato de N,N'-dimetilaminoetilo son ejemplos de monómeros que contienen nitrógeno. Los poliácrilatos

obtenidos de la polimerización o copolimerización de uno o más acrilatos de alquilo también son útiles como modificadores de la viscosidad.

Los agentes antidesgaste se pueden usar en las composiciones de combustible y/o lubricantes proporcionadas en el presente documento. Los agentes antidesgaste en algunas realizaciones pueden incluir agentes antidesgaste/presión extrema que contienen fósforo, tales como tiofosfatos metálicos, ésteres de ácido fosfórico y sales de los mismos, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres y amidas que contienen fósforo; y fosfitos. En ciertas realizaciones, un agente antidesgaste de fósforo puede estar presente en una cantidad para administrar 0.01 a 0.2 o 0.015 a 0.15 o 0.02 a 0.1 o 0.025 a 0.08 por ciento en peso de fósforo. A menudo, el agente antidesgaste es un dialquilditiofosfato de zinc (ZDP). Para un ZDP típico, que puede contener 11 por ciento de P (calculado sobre una base libre de aceite), las cantidades adecuadas pueden incluir de 0.09 a 0.82 por ciento en peso. Los agentes antidesgaste que no contienen fósforo incluyen ésteres de borato (incluidos los epóxidos borados), compuestos de ditiocarbamato, compuestos que contienen molibdeno y olefinas sulfuradas. En algunas realizaciones, las composiciones de combustible y/o lubricantes de la invención están libres de agentes antidesgaste/presión extrema que contienen fósforo.

Los inhibidores de espuma que pueden ser útiles en composiciones de combustible y/o lubricantes de la invención incluyen polisiloxanos, copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente acetato de vinilo; demulsificadores que incluyen polisiloxanos fluorados, trialkilfosfatos, polietilenglicoles, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno y polímeros (óxido de etileno-óxido de propileno). La tecnología divulgada también se puede usar con un agente antiespumante que contiene silicona en combinación con un alcohol C₅-C₁₇.

Los depresores del punto de vertido que pueden ser útiles en composiciones de combustible y/o lubricantes de la invención incluyen polialfaolefinas, ésteres de copolímeros de anhídrido maleico-estireno, poli(met)acrilatos, poli(acrilatos) o poli(acrilamidas).

Los desactivadores de metales se pueden elegir entre un derivado de benzotriazol (típicamente toliitriazol), 1,2,4-triazol, bencimidazol, 2-alquilditiobencimidazol o 2-alquilditiobenzotiazol, 1-amino-2-propanol, un derivado de dimercaptotiadiazol, productos de ácido o anhídrido dodecenil succínico y/o un ácido graso tal como ácido oleico con una poliamina. Los desactivadores de metales también pueden describirse como inhibidores de la corrosión.

Los agentes de hinchamiento de sellado incluyen derivados de sulfoleno Exxon Necton-37™ (FN 1380) y Exxon Mineral Seal Oil™ (FN 3200).

Composiciones de combustible

En algunas realizaciones, la tecnología proporciona composiciones de combustible. En algunas realizaciones, las composiciones de combustible comprenden una mayoría (> 50% en peso) de gasolina o un combustible de destilado medio. En una realización, se proporciona una composición de combustible que comprende una mayoría de un combustible diésel.

En otra realización más, la composición de combustible comprende el amida/éster quat de la tecnología divulgada como se describió anteriormente y al menos un desemulsionante. Los demulsificadores adecuados para uso con las sales de amonio cuaternario de la presente tecnología pueden incluir, pero no se limitan a, arilsulfonatos y alcohol polialcoxilado, tales como, por ejemplo, copolímeros de polietileno y óxido de polipropileno y similares. Los desemulsionantes también pueden comprender compuestos que contienen nitrógeno tales como compuestos de oxazolina e imidazolina y aminas grasas, así como compuestos de Mannich. Los compuestos de Mannich son los productos de reacción de alquilfenoles y aldehídos (especialmente formaldehído) y aminas (especialmente condensados de aminas y polialquilenpoliaminas). Los materiales descritos en las siguientes patentes de EE. UU. son ilustrativos: Patente de EE. UU. No. 3,036,003; 3,236,770; 3,414,347; 3,448,047; 3,461,172; 3,539,633; 3,586,629; 3,591,598; 3,634,515; 3,725,480; 3,726,882; y 3,980,569. Otros desemulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de fenol y naftalensulfonatos sustituidos con alquilo y las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos grasos, y también compuestos neutros tales como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo, El etoxilato de tert-butilfenol o el etoxilato de tert-pentilfenol, los ácidos grasos, los alquilfenoles, los productos de condensación de óxido de etileno (OE) y el óxido de propileno (PO), por ejemplo, en forma de copolímeros de bloques EO/PO, polietileniminas o polisiloxanos. Se puede emplear cualquiera de los demulsificadores disponibles comercialmente, adecuadamente en una cantidad suficiente para proporcionar un nivel de tratamiento de 5 a 50 ppm en el combustible. En una realización, la composición de combustible de la invención no comprende un desemulsionante. Los desemulsionantes pueden usarse solos o en combinación. Algunos demulsificadores están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Nalco o Baker Hughes. Las tasas de tratamiento típicas de los desemulsionantes a un combustible pueden variar de 0 a 50 ppm según el peso total del combustible, o de 5 a 50 ppm, o de 5 a 25 ppm, o de 5 a 20 ppm.

La tecnología divulgada también puede usarse con desemulsionantes que comprenden un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo en forma de ácido libre, o en forma de anhídrido que puede ser un anhídrido

intramolecular, como anhídrido succínico, glutárico o ftálico, o anhídrido intermolecular que une dos moléculas de ácido dicarboxílico. El sustituyente hidrocarbilo puede tener de 12 a 2000 átomos de carbono y puede incluir sustituyentes poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número de 300 a 2800. Ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo incluyen, pero no se limitan a, ácidos sustituidos con hidrocarbilo derivados de malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, suébico, azelaico, sebácico, undecanodioico, dodecanodioico, ftálico, isoftálico, tereftálico, o-, m- o p-fenileno diacético, maleico, fumárico o glutacónico.

En otra realización, una composición de combustible comprende el amida/éster quat de la tecnología divulgada y un detergente/dispersante adicional. Los aditivos habituales de detergente/dispersante son preferiblemente sustancias anfífilas que poseen al menos un radical hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número de 100 a 10000 y al menos una fracción polar seleccionado de (i) grupos mono o poliamino que tienen hasta 6 átomos de nitrógeno, al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas; (ii) Grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas; (iii) Grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos; (iv) Grupos de ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos; (v) Fracciones de alquileo polioxi-C₂ a C₄ terminados por grupos hidroxilo, grupos mono o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato; (vi) grupos éster carboxílico; (vii) fracciones derivados de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o (viii) fracciones obtenidos por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono o poliaminas.

El radical hidrocarburo hidrófobo en los aditivos detergentes/dispersantes anteriores, que garantiza la solubilidad adecuada en el combustible, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20,000, de 1113 a 10,000, o de 300 a 5000. En otra realización más, los aditivos detergentes/dispersantes tienen un M_n de 300 a 3000, de 500 a 2500, de 700 a 2500, o de 800 a 1500. Los radicales hidrocarbonados hidrófobos típicos pueden ser radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, con un peso molecular promedio en número M_n , de 300 a 5000, de 300 a 3000, de 500 a 2500, o de 700 a 2500. En una realización, los aditivos detergente/dispersante tienen un M_n de 800 a 1500.

Los aditivos de rendimiento adicionales pueden comprender un detergente/dispersante con alto contenido de nitrógeno TBN, como una succinimida, que es el producto de condensación de un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo con una poli(alquilenamina). Los detergentes/dispersantes de succinimida se describen más detalladamente en las patentes de EE. UU. Nos. 4,234,435 y 3,172,892. Otra clase de dispersante sin cenizas son los ésteres de alto peso molecular, preparados por reacción de un agente acilante de hidrocarbilo y un alcohol alifático polihídrico tal como glicerol, pentaeritritol o sorbitol. Tales materiales se describen con más detalle en la patente de EE. UU. No. 3,381,022.

Los detergentes que contienen nitrógeno pueden ser los productos de reacción de un agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina. El agente acilante puede variar desde el ácido fórmico y sus derivados acilantes hasta agentes acilantes que tienen sustituyentes alifáticos de alto peso molecular de hasta 5,000, 10,000 o 20,000 átomos de carbono. Los compuestos amino pueden variar desde el amoníaco en sí hasta las aminas que tienen típicamente sustituyentes alifáticos de hasta 30 átomos de carbono y hasta 11 átomos de nitrógeno. Los compuestos amino acilados adecuados para su uso en la presente invención pueden ser los formados por la reacción de un agente acilante que tiene un sustituyente hidrocarbilo de al menos 8 átomos de carbono y un compuesto que comprende al menos un grupo amina primaria o secundaria. El agente acilante puede ser un ácido mono o policarboxílico (o su equivalente reactivo), por ejemplo, un ácido succínico, ftálico o propiónico sustituido y el compuesto amino puede ser una poliamina o una mezcla de poliaminas, por ejemplo, una mezcla de etilen poliaminas. Alternativamente, la amina puede ser una poliamina sustituida con hidroxialquilo. El sustituyente hidrocarbilo en tales agentes acilantes puede comprender al menos 10 átomos de carbono. En una realización, el sustituyente hidrocarbilo puede comprender al menos 12, por ejemplo 30 o 50 átomos de carbono. En otra realización más, puede comprender hasta 200 átomos de carbono. El sustituyente hidrocarbilo del agente acilante puede tener un peso molecular promedio en número (M_n) de 170 a 2800, por ejemplo, de 250 a 1500. En otras realizaciones, el M_n del sustituyente puede variar de 500 a 1500, o alternativamente de 500 a 1100. En otra realización más, el M_n del sustituyente puede variar de 700 a 1300. En otra realización, el sustituyente hidrocarbilo puede tener un peso molecular promedio en número de 700 a 1000, o 700 a 850, o, por ejemplo, 750.

Otra clase de dispersante sin cenizas son las bases de Mannich. Estos son materiales que se forman por la condensación de un fenol sustituido con alquilo de mayor peso molecular, una poliamina alquileo y un aldehído tal como formaldehído y se describen con más detalle en las patentes de EE. UU. No. 3,634,515.

Un dispersante útil que contiene nitrógeno incluye el producto de una reacción de Mannich entre (a) un aldehído, (b) una poliamina y (c) un fenol opcionalmente sustituido. El fenol puede estar sustituido de tal manera que el producto de Mannich tenga un peso molecular inferior a 7500. Opcionalmente, el peso molecular puede ser menor que 2000, menor que 1500, menor que 1300 o, por ejemplo, menor que 1200, menor que 1100, menor que 1000. En algunas realizaciones, el producto de Mannich tiene un peso molecular menor que 900, menor que 850, o menor que 800, menor que 500, o menor que 400. El fenol sustituido puede estar sustituido con hasta 4 grupos en el anillo aromático. Por ejemplo, puede ser un fenol tri o di-sustituido. En algunas realizaciones, el fenol puede ser un fenol

monosustituido. La sustitución puede estar en las posiciones orto, y/o meta y/o para. Para formar el producto de Mannich, la relación molar del aldehído a la amina es de 4:1 a 1:1 o de 2:1 a 1:1. La relación molar del aldehído a fenol puede ser de al menos 0.75:1; tal como de 0.75 a 1 a 4:1, o de 1:1 a 4:1 o de 1:1 a 2:1. La relación molar de fenol a amina puede ser al menos 1.5:1, al menos 1.6:1, al menos 1.7:1, por ejemplo, al menos 1.8:1, o al menos 1.9:1. La relación molar de fenol a amina puede ser de hasta 5:1; por ejemplo, puede ser de hasta 4:1 o de hasta 3.5:1. Adecuadamente, es hasta 3.25:1, hasta 3:1, hasta 2.5:1, hasta 2.3:1 o hasta 2.1:1.

Otros dispersantes incluyen aditivos dispersantes poliméricos, que generalmente son polímeros basados en hidrocarburos que contienen funcionalidad polar para impartir características de dispersión al polímero. Normalmente se emplea una amina en la preparación del dispersante con alto contenido de nitrógeno TBN. Se pueden usar una o más poli (alquilenamina), que pueden comprender una o más poli (etilenamina) que tienen de 3 a 5 unidades de etileno y de 4 a 6 unidades de nitrógeno. Dichos materiales incluyen trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA) y pentaetilenhexamina (PEHA). Tales materiales típicamente están disponibles comercialmente como mezclas de varios isómeros que contienen un número de unidades de etileno y átomos de nitrógeno, así como una variedad de estructuras isoméricas, incluyendo varias estructuras cíclicas. La poli (alquilenamina) también puede comprender aminas de peso molecular relativamente alto conocidas en la industria como etilenamina de destilación.

En una realización, la composición de combustible puede comprender adicionalmente sales de amonio cuaternario distintas del amida/éster quat descritas en el presente documento. Las otras sales de amonio cuaternario pueden comprender (a) un compuesto que comprende (i) al menos un grupo amino terciario como se describió anteriormente, y (ii) un sustituyente hidrocarbilo que tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 5000, o 250 a 4000, o 100 a 4000 o 100 a 2500 o 3000; y (b) un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario de (a) (i) en un nitrógeno cuaternario, como se describió anteriormente. Las otras sales de amonio cuaternario se describen más detalladamente en las patentes de EE. UU. No. 7,951,211, expedida el 31 de mayo de 2011, y la patente de EE. UU. No. 8,083,814, emitida el 27 de diciembre de 2011, y Publicaciones de EE. UU. Nos. 2013/0118062, publicada el 16 de mayo de 2013, 2012/0010112, publicada el 12 de enero de 2012, 2013/0133243, publicada el 30 de mayo de 2013, 2008/0113890, publicado el 15 de mayo de 2008 y 2011/0219674, publicado en septiembre 15, 2011, US 2012/0149617 publicado el 14 de mayo de 2012, US 2013/0225463 publicado en agosto 29, 2013, US 2011/0258917 publicado en octubre 27, 2011, US 2011/0315107 publicado en diciembre 29, 2011, US 2013/0074794 publicado en marzo 28, 2013, US 2012/0255512 publicado en octubre 11, 2012, US 2013/0333649 publicado en diciembre 19, 2013, US 2013/0118062, publicado el 16 de mayo de 2013, y publicaciones internacionales publicaciones WO 2011/141731, publicado el 17 de noviembre de 2011, 2011/095819, publicado el 11 de agosto de 2011 y 2013/017886, publicado en febrero 7, 2013, WO 2013/070503 publicado el 16 de mayo de 2013, WO 2011/110860 publicado en septiembre 15, 2011, WO 2013/017889 publicado en febrero 7, 2013, WO 2013/017884 publicado en febrero 7, 2013.

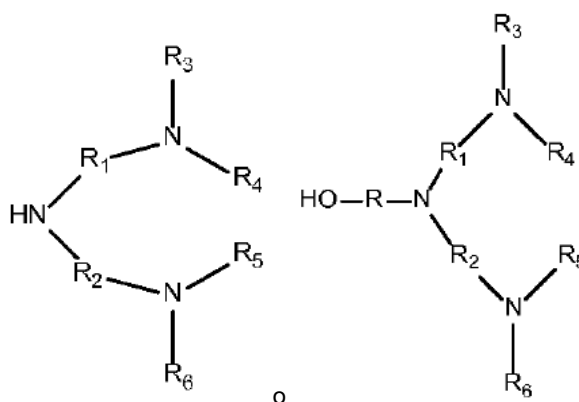
Las sales de amonio cuaternario adicionales distintas de la invención pueden ser sales de amonio cuaternario preparadas a partir de agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo, tales como, por ejemplo, ácidos o anhídridos poliisobutil succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número mayor que 1200 M_n , poliisobutilo ácidos o anhídridos succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 300 a 750, o ácidos o anhídridos poliisobutil succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 1000 M_n .

En una realización, la composición de combustible que comprende las sales de amonio cuaternario de esta invención puede comprender además sales de amonio cuaternario adicionales. Las sales adicionales se pueden preparar a partir de la reacción de un compuesto que contiene nitrógeno y un agente acilante sustituido con hidrocarbilo que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 1300 a 3000 es una amida o éster. En una realización, las sales de amonio cuaternario preparadas a partir de la reacción de un compuesto que contiene nitrógeno y un agente de acilación sustituido con hidrocarbilo que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número superior a 1200 M_n o que tiene un sustituyente de hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número 300 a 750 es una imida.

El agente acilante sustituido con hidrocarbilo también puede ser un copolímero formado por copolimerización de al menos un monómero que es un hidrocarburo etilénicamente insaturado que tiene de 2 a 100 átomos de carbono. El monómero puede ser lineal, ramificado o cíclico. El monómero puede tener sustituyentes de oxígeno o nitrógeno, pero no reaccionará con aminas o alcoholes. El monómero se puede hacer reaccionar con un segundo monómero que es un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico que tiene 3 a 12 átomos de carbono. El segundo monómero puede tener uno o dos grupos funcionales de ácido carboxílico y es reactivo con aminas o alcoholes. Cuando se realiza mediante este proceso, el copolímero de agente acilante sustituido con hidrocarbilo tiene un peso molecular promedio en número M_n de 500 a 20,000.

Alternativamente, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo puede ser un terpolímero que es el producto de reacción de etileno y al menos un monómero que es un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un átomo de nitrógeno terciario, con (i) un alquienil éster de uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 24 átomos de carbono o (ii) un éster alquílico de ácido acrílico o metacrílico.

En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno de las sales de amonio cuaternario adicionales es un compuesto que contiene imidazol o nitrógeno de cualquiera de las fórmulas.



en el que R puede ser un grupo alquileo C₁ a C₆; cada uno de R₁ y R₂, individualmente, puede ser un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₆; y cada uno de R₃, R₄, R₅ y R₆, individualmente, puede ser un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₆.

En otras realizaciones, el agente de cuaternización usado para preparar las sales de amonio cuaternario adicionales puede ser un sulfato de dialquilo, un haluro de alquilo, un carbonato sustituido con hidrocarbilo, un epóxido de hidrocarbilo, un carboxilato, ésteres de alquilo, o mezclas de los mismos. En algunos casos, el agente de cuaternización puede ser un epóxido de hidrocarbilo. En algunos casos, el agente cuaternizante puede ser un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido. En algunos casos, el agente cuaternizante puede ser un salicilato, oxalato o tereftalato. En una realización, el epóxido de hidrocarbilo es un epóxido funcionalizado con alcohol o epóxidos de C₄ a C₁₄, o epóxidos de C₄ o C₂₀.

En algunas realizaciones, el agente de cuaternización es multifuncional, dando como resultado que las sales de amonio cuaternario adicionales son sales de amonio cuaternario acopladas.

Las tasas de tratamiento típicas de detergentes/dispersantes adicionales para un combustible de la invención son de 0 a 500 ppm, o de 0 a 250 ppm, o de 0 a 100 ppm, o de 5 a 250 ppm, o de 5 a 100 ppm, o de 10 a 100 ppm.

En una realización particular, una composición de combustible comprende el amida/éster quat de la tecnología actual y un mejorador de flujo en frío. El mejorador del flujo en frío se selecciona típicamente de (1) copolímeros de una olefina C₂ a C₄₀ con al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional; (2) polímeros de panal; (3) polioxialquilenos; (4) compuestos nitrogenados polares; (5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o derivados de los mismos; y (6) ésteres de poli(met)acrílicos.

Es posible utilizar mezclas de diferentes representantes de una de las clases (1) a (6) particulares o mezclas de representantes de diferentes clases (1) a (6).

Monómeros de olefina de C₂ a C₄₀ adecuados para los copolímeros de clase (1) son, por ejemplo, los que tienen de 2 a 20 y especialmente de 2 a 10 átomos de carbono, y de 1 a 3 y preferiblemente de 1 o 2 dobles enlaces carbono-carbono, especialmente tiene un doble enlace carbono-carbono. En este último caso, el doble enlace carbono-carbono puede disponerse de forma terminal (α -olefinas) o internamente. Sin embargo, se prefieren las α -olefinas, más preferiblemente las α -olefinas que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y en particular etileno. El al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional de la clase (1) se selecciona preferiblemente de alquenilcarboxilatos; por ejemplo, los ésteres alquenílicos de C₂ a C₁₄, por ejemplo los ésteres vinílicos y propenílicos, de ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical hidrocarburo puede ser lineal o ramificado entre estos, se da preferencia a los ésteres vinílicos, ejemplos de alquenilcarboxilatos adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, neopentanoato de vinilo, hexanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo y los correspondientes ésteres propenílicos, ésteres (met)acrílicos; por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C₁ a C₂₀, especialmente alcoholes C₁ a C₁₀, en particular con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, tert-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, y sus isómeros estructurales y otras olefinas; Preferiblemente, con un peso molecular más alto que el monómero base de olefina C₂ a C₄₀ mencionado anteriormente, por ejemplo, el monómero base de olefina usado es etileno o propeno, olefinas adicionales adecuadas son en particular α -olefinas C₁₀ a C₄₀.

Los copolímeros adecuados de clase (1) también son aquellos que comprenden dos o más carboxilatos de alqueno diferentes en forma copolimerizada, que difieren en la función alqueno y/o en el grupo ácido carboxílico. También son adecuados los copolímeros que, así como el (los) carboxilato(s) de alqueno, comprenden al menos una olefina y/o al menos un éster (met)acrílico en forma copolimerizada.

Terpolímeros de una α -olefina de C_2 a C_{40} , un éster de alquilo de C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado que tiene 3 a 15 átomos de carbono y un éster alquénico de C_2 a C_{14} de un ácido monocarboxílico saturado que tiene de 2 a 21 átomos de carbono también son adecuados como copolímeros de clase (K1). Los terpolímeros de este tipo se describen en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero típico de este tipo se forma a partir de etileno, acrilato de 2-etilhexilo y acetato de vinilo.

El al menos uno o más monómeros etilénicamente insaturados se copolimerizan en los copolímeros de clase (1) en una cantidad de preferiblemente 1 a 50% en peso, especialmente 10 a 45% en peso y en particular 20 a 40% en peso, basado en el copolímero global. La proporción principal en términos de peso de las unidades monoméricas en los copolímeros de clase (1) por lo tanto se origina generalmente de las olefinas de base C_2 a C_{40} . Los copolímeros de clase (1) pueden tener un peso molecular promedio en número M_n de 1000 a 20,000, o 1000 a 10,000 o 1000 a 8000.

Los polímeros de panal típicos del componente (2) se pueden obtener, por ejemplo, mediante la copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, con una α -olefina o un éster insaturado, como el acetato de vinilo, y la posterior esterificación del anhídrido o ácido funciona con un alcohol que tiene al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros de panal adecuados son copolímeros de α -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo, copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros de panal adecuados también pueden ser polifumaratos o polimaleatos. Los homo y copolímeros de éteres de vinilo también son polímeros de panal adecuados. Los polímeros combinados adecuados como componentes de la clase (2) son, por ejemplo, también los descritos en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé and V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 to 253 (1974). También son adecuadas mezclas de polímeros en peine.

Los polioxialquilenos adecuados como componentes de la clase (3) son, por ejemplo, ésteres de polioxialqueno, éteres de polioxialqueno, ésteres/éteres mixtos de polioxialqueno y sus mezclas. Estos compuestos de polioxialqueno comprenden preferiblemente al menos un grupo alquilo lineal, preferiblemente al menos dos grupos alquilo lineales, cada uno con 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialqueno que tiene un peso molecular promedio en número de hasta 5000. Dichos compuestos de polioxialqueno se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 061 895 y también en la patente de EE. UU. No. 4,491,455. Los compuestos de polioxialqueno particulares se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Adicionalmente, son adecuados los mono- y diésteres de polioxialqueno de ácidos grasos que tienen de 10 a 30 átomos de carbono, tales como ácido esteárico o ácido behénico.

Los compuestos de nitrógeno polar adecuados como componentes de la clase (4) pueden ser iónicos o no iónicos y pueden tener al menos un sustituyente, o al menos dos sustituyentes, en forma de un átomo de nitrógeno terciario de fórmula general $>NR^7$ en el que R^7 es un radical hidrocarbonado de C_8 a C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno también pueden estar cuaternizados, es decir, estar en forma catiónica. Un ejemplo de tales compuestos de nitrógeno es el de sales de amonio y/o amidas que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina sustituida por al menos un radical hidrocarburo con un ácido carboxílico que tiene 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado del mismo. Las aminas pueden comprender al menos un radical alquilo de C_8 a C_{40} lineal. Las aminas primarias adecuadas para preparar los compuestos nitrogenados polares mencionados son, por ejemplo, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores. Las aminas secundarias adecuadas para este propósito son, por ejemplo, dioctadecilamina y metilbenilamina. También son adecuadas para este propósito las mezclas de aminas, en particular las mezclas de aminas que se pueden obtener a escala industrial, como las aminas grasas o las tallaminas hidrogenadas, como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, "Amines, aliphatic" capítulo. Ácidos adecuados para la reacción son, por ejemplo, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y ácidos succínicos sustituidos por radicales hidrocarbonados de cadena larga.

Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o derivados de los mismos que son adecuados como mejoradores del flujo en frío de la clase (5) son, por ejemplo, las carboxamidas solubles en aceite y los ésteres carboxílicos del ácido orto-sulfobenzoico, en los que la función del ácido sulfónico está presente como un sulfonato, con cationes de amonio sustituidos con alquilo, como se describe en el documento EP-A 261 957.

Los ésteres poli(met)acrílicos adecuados como mejoradores del flujo en frío de la clase (6) son homo o copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos. Se da preferencia a los copolímeros de al menos dos ésteres (met)acrílicos diferentes que difieren con respecto al alcohol esterificado. El copolímero comprende opcionalmente otro monómero olefinicamente insaturado diferente en forma copolimerizada. El peso molecular promedio en peso del polímero es

preferiblemente de 50,000 a 500,000. El polímero puede ser un copolímero de ácido metacrílico y ésteres metacrílicos de alcoholes saturados C₁₄ y C₁₅, habiéndose neutralizado los grupos ácidos con tallamina hidrogenada. Los ésteres poli(met)acrílicos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/44857.

- 5 El mejorador del flujo en frío o la mezcla de diferentes mejoradores del flujo en frío se agrega al combustible destilado medio o al combustible diésel en una cantidad total de preferiblemente 0 a 5000 ppm en peso, o 10 a 5000 ppm en peso, o 20 a 2000 ppm en peso, o 50 a 1000 ppm en peso, o 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo, de 200 a 500 ppm en peso.

10 Aplicación industrial

En una realización, la invención es útil en un combustible líquido en un motor de combustión interna. El motor de combustión interna puede ser un motor de gasolina o diésel. Los motores de combustión interna ejemplares incluyen, entre otros, motores de encendido por chispa y encendido por compresión; ciclos de 2 tiempos o 4
15 tiempos; combustible líquido suministrado mediante inyección directa, inyección indirecta, inyección en puerto y carburador; sistemas de inyector común y unitario; motores ligeros (por ejemplo, automóviles de pasajeros) y pesados (por ejemplo, camiones comerciales); y motores alimentados con combustibles de hidrocarburos y no hidrocarburos y mezclas de los mismos. Los motores pueden ser parte de sistemas integrados de emisiones que incorporan elementos tales como; sistemas de EGR; el tratamiento posterior incluye catalizador de tres vías, catalizador de oxidación, absorbentes de NO_x y catalizadores, trampas de partículas catalizadas y no catalizadas
20 que emplean opcionalmente un catalizador de combustible; distribución variable de válvulas; y el tiempo de inyección y la conformación de la velocidad.

En una realización, la tecnología se puede usar con motores diésel que tienen sistemas de inyección de combustible directos en los que el combustible se inyecta directamente en la cámara de combustión del motor. Las presiones de encendido pueden ser superiores a 1000 bar y, en una realización, la presión de encendido puede ser superior a 1350 bar. Por consiguiente, en otra realización, el sistema de inyección directa de combustible puede ser un sistema de inyección directa de combustible a alta presión que tiene presiones de ignición superiores a 1350 bar. Los tipos ejemplares de sistemas de inyección directa de combustible a alta presión incluyen, entre otros, sistemas de inyección directa por unidad (o "bomba y boquilla") y sistemas de riel común. En los sistemas de inyección directa unitarios, la bomba de combustible de alta presión, el sistema de medición de combustible y el inyector de combustible se combinan en un solo aparato. Los sistemas de riel común tienen una serie de inyectores conectados al mismo acumulador de presión o riel. El riel a su vez, está conectado a una bomba de combustible de alta presión. En otra realización más, la unidad de inyección directa o sistemas de riel común puede comprender además un sistema opcional de inyección directa turboalimentada o sobrealimentada.
35

En una realización adicional, la tecnología del amida/éster quat es útil para proporcionar al menos un rendimiento equivalente, si no mejorado, de detergencia (reducción y/o prevención de depósitos) tanto en el motor diésel tradicional como en el moderno en comparación con un compuesto de amonio cuaternario de 1000 M_n. Además, la tecnología puede proporcionar un rendimiento mejorado de la eliminación de agua (o demulsificación) en comparación con 1000 M_n de compuestos de amonio cuaternario tanto en el motor diésel tradicional como en el moderno. En otra realización más, la tecnología descrita puede usarse para mejorar la operatividad a temperatura fría o el rendimiento de un combustible diésel (medido por la prueba ARAL).
40

45 Control de depósito

A medida que el combustible se quema dentro de un motor, se pueden producir subproductos carbonosos sólidos. Los subproductos sólidos pueden adherirse a las paredes interiores del motor y, a menudo, se denominan depósitos. Si no se controla, los motores contaminados con depósitos pueden experimentar una pérdida en la potencia del motor, la eficiencia del combustible o la capacidad de conducción.
50

En los motores diésel tradicionales que funcionan a bajas presiones (es decir, <35 MPa), se forman depósitos en las puntas de los inyectores de combustible y en los orificios de rociado. Estos depósitos de la punta del inyector pueden interrumpir el patrón de rociado del combustible, lo que podría causar una reducción en la potencia y la economía de combustible. Los depósitos también pueden formarse dentro de los inyectores, además de formar en las puntas. Estos depósitos internos se denominan comúnmente depósitos internos de inyectores de diésel (IDID). Se considera que los IDID tienen un impacto menor, si lo hay, en el funcionamiento de los motores diésel tradicionales que funcionan a bajas presiones.
55

Sin embargo, con la introducción de motores diésel equipados con sistemas de inyector de combustible de línea de alimentación común de alta presión (es decir, >35 MPa), los IDID pueden ser más problemáticos que en los motores diésel tradicionales. En los sistemas de inyector de combustible de riel común de alta presión, los IDID se pueden formar en las piezas móviles del inyector, como la aguja y el pistón de comando o la válvula de control. Los IDID pueden obstaculizar el movimiento de las piezas del inyector, afectando el tiempo de inyección y la cantidad de combustible inyectado. Dado que los motores diésel modernos funcionan con estrategias de inyección múltiple
60
65

precisas para maximizar la eficiencia y el rendimiento de la combustión, los IDID pueden tener un efecto adverso grave en el funcionamiento del motor y en la capacidad de conducción del vehículo.

Los sistemas de inyección de combustible de riel común de alta presión son más susceptibles y más propensos a la formación IDID. Estos sistemas avanzados tienen tolerancias más estrictas debido a sus presiones de operación extremadamente altas. Del mismo modo, en algunos casos, el espacio entre las partes móviles de los inyectores es de solo unos pocos micrones o menos. Como tales, los sistemas avanzados de combustible diésel son más susceptibles a los IDID. Es probable que se formen depósitos en estos sistemas debido a sus altas temperaturas de funcionamiento que pueden oxidar y descomponer los componentes químicamente inestables del combustible diésel. Otro factor que también puede contribuir a los problemas IDID en los sistemas de riel común de alta presión es que estos inyectores a menudo tienen fuerzas de activación más bajas, lo que los hace aún más propensos a adherirse que en los sistemas de alta presión. Las fuerzas de activación más bajas también pueden hacer que parte del combustible se "escape" a los inyectores, lo que también puede contribuir a IDID.

Sin limitar esta especificación a una teoría de operación, se considera que los IDID se forman cuando el equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de contaminantes poco solubles se mueve a un nivel donde el grupo de la cabeza hidrófila domina sobre la cola lipófila. A medida que disminuye la longitud de la cola lipófila, el grupo de la cabeza hidrófila comienza a dominar. La estructura de la cola (ramificada versus lineal) y/o también puede afectar la solubilidad de los contaminantes. Además, a medida que la polaridad del grupo de la cabeza aumenta escasamente los contaminantes solubles, su solubilidad disminuye. Si bien puede haber múltiples causas y fuentes de IDID, se han identificado dos tipos de IDID; 1) IDID de tipo carboxilato de metal (sodio), a menudo denominados "jabones de metal" o "jabones de sodio", y 2) IDID de tipo amida, a menudo denominados "lacas de amida".

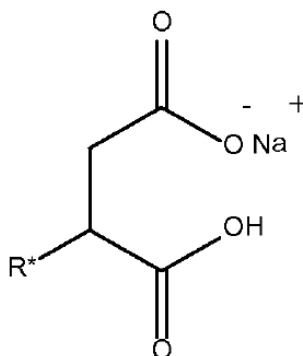
Se han utilizado técnicas avanzadas de análisis químico para obtener información estructural más detallada sobre los IDID para ayudar a identificar las fuentes del problema. El análisis detallado de los IDID de tipo de jabón metálico ha ayudado a identificar los inhibidores de la corrosión, como los ácidos alquénil-succínicos, como los culpables de la formación de IDID. Los inhibidores de la corrosión, por ejemplo, el ácido dodecenil succínico (DDSA) y el ácido hexadecenil succínico (HDSA) (dos inhibidores de la corrosión de tuberías comúnmente utilizados en la industria petrolera) recogen niveles de sodio y otros metales en el combustible que queda del proceso de refinación. Se han realizado pruebas utilizando motores que cumplen con los estándares de emisión de Nivel 3 de EE. UU. Para explorar las relaciones de actividad de la estructura subyacente de la formación de jabón de sodio. Sin limitar esta especificación a una teoría de operación, se considera que la formación de IDID de jabones metálicos depende del tamaño (número de carbonos) de la cola de hidrocarburo del "jabón" y del número de grupos de ácidos carboxílicos (CO_2H) en el grupo de cabeza del inhibidor de corrosión. Se observó que la tendencia a formar depósitos aumenta cuando el inhibidor tenía una cola corta y múltiples ácidos carboxílicos en el grupo de la cabeza. En otras palabras, los inhibidores de la corrosión del ácido dicarboxílico con un peso molecular promedio en número menor (M_n) que oscilan entre 280 y 340, tienen una mayor tendencia a formar depósitos de jabón de sodio que los inhibidores de la corrosión con un peso molecular promedio en número más alto. Los expertos en la materia entenderán que puede haber algunos polímeros de bajo peso molecular presentes en los inhibidores de la corrosión con un peso molecular promedio en número superior a 340.

Estas pruebas de laboratorio también han demostrado que se pueden formar depósitos con tan poco como 0.5 a 1 ppm de sodio en el combustible junto con 8 a 12 ppm de un inhibidor de la corrosión, como DDSA o HDSA, y es posible que se realicen concentraciones del mundo real que pueden ser inferiores con depósitos que se producen durante períodos de tiempo más prolongados, como por ejemplo de metal de 0.01 a 0.5 ppm con inhibidor de corrosión de 1 a 8 ppm.

Estos jabones metálicos pueden denominarse jabones de bajo peso molecular y pueden representarse, por ejemplo, mediante estructuras de:



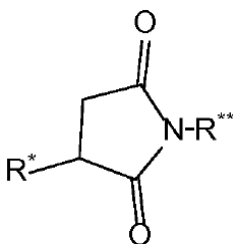
en el que R^* es un grupo hidrocarbilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 10 a 36 átomos de carbono, o de 12 a 18, o de 12 a 16 átomos de carbono, M^+ es un contaminante metálico, como sodio, calcio o potasio, y x es un número entero de 1 a 4, de 2 a 3 o 2. Una clase de jabones de bajo peso molecular son aquellos representados por la fórmula:



en donde R* se define como se indicó anteriormente. Jabones particulares incluyen jabones DDSA o HDSA. Estos jabones de bajo peso molecular pueden tener un peso molecular promedio en número (M_n) que varía entre 280 y 340.

La formación de laca de amida es menos segura, pero se ha sugerido que se deriva de poliisobutileno succinimidas (PIBSI) con bajo peso molecular promedio en número (M_n) que se agregan al combustible diésel para controlar el ensuciamiento de la boquilla. Las PIBSI de bajo peso molecular pueden tener un M_n promedio de 400 o menos usando cromatografía de permeación de gel (GPC) y una curva de calibración de poliestireno. Alternativamente, los PIBSI con M_n bajo pueden tener un M_n promedio de 200 a 300. Estos PIBSI de bajo peso molecular pueden ser subproductos formados a partir de PIBS de bajo peso molecular presentes en el proceso de producción. Mientras que generalmente se utiliza poliisobutileno de peso molecular más alto (PIB) con un M_n promedio de 1000 para generar los PIBSI, los PIB de bajo peso molecular pueden estar presentes como contaminantes. Los PIBSI de bajo peso molecular también pueden formarse al aumentar la temperatura de reacción para eliminar el exceso de reactivos o catalizadores. Nuevamente, si bien eliminar completamente los PIBSI bajos en M_n de los antiincrustantes podría reducir la formación de IDID, la eliminación completa podría no ser práctica. Por consiguiente, los PIBSI bajos en M_n pueden estar presentes en una cantidad de 5% en peso o menos de un peso total de los PIBI utilizados. Se presume, sin limitar esta especificación a una teoría de operación, que la parte de bajo peso molecular del PIBSI es responsable de la formación de depósitos, ya que es poco soluble en diésel y, por lo tanto, se deposita en la superficie del inyector. De hecho, se ha demostrado que los IDID de laca de amida están vinculados a especies de bajo peso molecular demostrando que los IDID de laca de amida se pueden producir en motores que cumplen con el Nivel 3 de EE. UU. Utilizando una fracción PIBSI de bajo peso molecular. Aquí nuevamente, las pruebas de laboratorio han demostrado que tan solo 5 ppm de PIBSI de bajo peso molecular pueden causar problemas de depósito y es posible que las concentraciones en el mundo real sean más bajas y que los depósitos se produzcan durante períodos de tiempo más prolongados, como por ejemplo de 0.01 a 5 ppm PIBSI de bajo peso molecular.

Dichas fracciones de PIBSI de bajo peso molecular pueden representarse, por ejemplo, por estructura:



en el que R* es como se definió anteriormente, y R** es una hidrocarbilo poliamina tal como una poliamina de etileno.

El grado de bismaleación del PIBSI de bajo peso molecular también puede afectar la polaridad del grupo de la cabeza, reduciendo así la solubilidad del PIBSI en el combustible.

Otro factor que puede contribuir a la formación de IDID es el cambio en el combustible diésel al combustible diésel sin azufre. El combustible diésel sin azufre se produce por hidrotratamiento en el que se reducen los poliaromáticos, lo que reduce el punto de ebullición del combustible final. Como el combustible final es menos aromático, también es menos polar y, por lo tanto, es menos capaz de solubilizar contaminantes poco solubles, como jabones de metal o lacas de amida.

Sorprendentemente, la formación de IDID puede reducirse en un combustible que contiene jabones de bajo peso molecular o fracciones de PIBSI de bajo peso molecular añadiendo al combustible el amida/éster quat con un peso molecular promedio en número que varía de 300 a 750 descritos en este documento. Por lo tanto, una realización de

la presente tecnología incluye composiciones de combustible que comprenden al menos un jabón de bajo peso molecular y el amida/éster quat como se describió anteriormente.

En otra realización, se divulga un método para reducir y/o prevenir los depósitos internos del inyector de diésel. El método puede comprender emplear una composición de combustible que comprende el amida/éster quat como se describió anteriormente. El combustible puede tener un jabón de bajo peso molecular presente en el mismo. En una realización, el jabón de bajo peso molecular puede derivarse de la presencia de 0.01 a 5 ppm de un metal y de 1 a 12, o de 1 a 8, o de 8 a 12 ppm de un inhibidor de la corrosión. Los metales ejemplares incluyen, pero no se limitan a, sodio, calcio y potasio. Los inhibidores de la corrosión pueden comprender un ácido alquenilsuccínico tal como ácido dodecenil succínico (DDSA) o ácido hexadecenil succínico (HDSA). En otra realización más de la presente tecnología, la composición de combustible puede tener una poliisobutileno succinimidas de bajo peso molecular (PIBSI) presente en ella. El PIBSI de bajo peso molecular puede estar presente en el combustible a más de 0.01 ppm, como, por ejemplo, de 5 a 25 ppm, o de 0.01 a 5 ppm de un PIBSI de bajo peso molecular.

En una realización adicional, la tecnología puede incluir un método de limpieza de depósitos en un motor diésel, tal como, un motor diésel que tenga un sistema de inyector de riel común de alta presión (es decir, por encima de 35 MPa), al operar el motor con un combustible que contiene un amida/éster quat en su interior. En una realización, el método de limpieza incluye reducir y/o prevenir el IDID causando depósitos derivados de la presencia de un jabón de bajo peso molecular. En una realización, el método de limpieza incluye reducir y/o prevenir el IDID que provoca depósitos derivados de la presencia de un PIBSI de bajo peso molecular.

Como se usa en el presente documento, el término “sustituyente hidrocarbilo” o “grupo hidrocarbilo” se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos alicíclicos alifáticos y aromáticos sustituidos, así como sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes forman un anillo); sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto), nitro, nitroso y sulfoxi); hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen un carbono distinto de un anillo o cadena compuesto de átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no estarán presentes más de dos, preferiblemente no más de un sustituyente no hidrocarbonado por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; típicamente, no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, por lo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se agregan inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil.

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no pretenden limitarla.

Ejemplo 1: Formación de 550 M_n de poliisobutileno anhídrido succínico (PIBSA)

Se carga un poliisobutileno (PIB) de peso molecular promedio en número 550 (M_n) (2840 g, 5.163 moles, PIB vinilideno medio disponible de Daelim) que tiene más de 20% de grupos vinilideno en un matraz de 5 litros equipado con un agitador superior. Condensador de aire, entrada de nitrógeno, termopar y controlador de temperatura Eurotherm™ (kit de reacción).

Luego se carga anhídrido maleico (632.2 g 6.449 moles) en el recipiente de reacción. El lote se agita bajo una manta de nitrógeno y se calienta lentamente a 203°C durante un período de 90 minutos. El lote se mantiene a 203°C durante 24 horas.

El kit de reacción se reconfigura luego para la extracción al vacío. El lote se elimina a 203°C y 0.05 bar para eliminar el anhídrido maleico sin reaccionar. El lote que comprende el PIBSA formado se enfría nuevamente a 50°C y se decanta en un recipiente de almacenamiento.

Ejemplo 2: Formación del compuesto cuaternizable: 550 M_n de PIBSA y 2-dimetilaminoetanol

El PIBSA de 550 M_n (1041.6 g, 1.50 moles) (producto del Ejemplo 1) se carga en un matraz de 2 litros equipado con un condensador de agua, un termopar, un embudo de goteo, un agitador superior y una entrada de nitrógeno y se calienta a 90°C.

Se agrega 2-dimetilaminoetanol (133.71 g, 1.50 moles) al matraz a través del embudo de goteo durante 60 minutos. La temperatura del lote se mantiene por debajo de 120°C mientras se agrega el 2-dimetilaminoetanol.

Una vez que se agrega todo el 2-dimetilaminoetanol, la reacción se mantiene a 120°C durante 2 horas. El producto resultante es un compuesto cuaternizable PIBSA/2-dimetilaminoetanol de 550 M_n.

Ejemplo 3 (profético): formación de una sal de amonio cuaternario PIBSA/2-dimetilaminoetanol de 550 M_n utilizando sulfato de dimetilo (un compuesto de éster/sulfato de dimetilo cuaternario)

El PIBSA/2-dimetilaminoetanol de 550 M_n (595.5 g 0.76 moles) (producto del Ejemplo 2) se carga en un matraz de 2 litros equipado con un condensador de agua, un termopar, un embudo de goteo, un agitador superior y una entrada de nitrógeno.

Se agrega aceite diluyente (1046.6 g), como aceite mineral de tipo SN 100-SN 150, al matraz y el matraz se calienta a 60°C bajo agitación y atmósfera de nitrógeno.

Luego se añade sulfato de dimetilo (86.6 g, 0.69 moles) gota a gota al matraz. Se observa una exotermia de 29°C tomando la temperatura del lote de 60°C a 89°C. El lote se mantiene luego a 90°C durante dos horas antes de volver a enfriar a 50°C y decantar el sulfato de éster/dimetilo cuaternario en recipiente de almacenamiento.

Ejemplo 4: Formación del compuesto cuaternizable: 550 M_n de PIBSA y 3-dimetilamino-1-propanol

El PIBSA de 550 M_n (1041.6 g, 1.50 moles) (producto del Ejemplo 1) se carga en un matraz de 2 litros equipado con un condensador de agua, un termopar, un embudo de goteo, un agitador superior y una entrada de nitrógeno y se calienta a 90°C.

3-Dimetilamino-1-propanol (154.74 g, 1.50 moles) se agrega al matraz a través del embudo de goteo durante 60 minutos. La temperatura del lote se mantiene por debajo de 120°C mientras se agrega el 3-dimetilamino-1-propanol. Una vez que se agrega todo el 2-3-dimetilamino-1-propanol, la reacción se calienta lentamente a 120°C y se mantiene a esa temperatura durante 2 horas. El producto resultante es un compuesto cuaternizable PIBSA/3-dimetilamino-1-propanol de 550 M_n.

Ejemplo 5: Formación de una sal de amonio cuaternario PIBSA/3-dimetilamino-1-propanol a 550 M_n usando sulfato de dimetilo (un compuesto de éster/sulfato de dimetilo cuaternario)

El PIBSA/3-dimetilamino-1-propanol de 550 M_n (606.1 g, 0.76 moles) (producto del Ejemplo 4) se carga en un matraz de 2 litros equipado con un condensador de agua, un termopar, un embudo de goteo, un agitador superior y una entrada de nitrógeno.

Se agrega aceite diluyente (1046.6 g), como aceite mineral de tipo SN 100-SN 150, al matraz y el matraz se calienta a 60°C bajo agitación y atmósfera de nitrógeno. Luego se añade sulfato de dimetilo (86.6 g, 0.69 moles) gota a gota al matraz. Se observa una exotermia de 29°C tomando la temperatura del lote de 60°C a 89°C. El lote se mantiene luego a 90°C durante dos horas antes de volver a enfriar a 50°C y decantar el éster/sulfato de dimetilo cuaternario en recipiente de almacenamiento.

Ejemplo 6: Formación de una sal de amonio cuaternario PIBSA/3-dimetilamino-1-propanol a 550 M_n usando óxido de propileno (un compuesto de éster/óxido de propileno cuaternario)

El PIBSA/3-dimetilamino-1-propanol a 550 M_n (570 g, 0.715 moles) (producto del Ejemplo 4) se carga en un matraz de 1 litro equipado con un condensador de agua, un termopar, una bomba de jeringa, un agitador superior y una entrada de nitrógeno.

Se agrega 2-etilhexanol (124.5 g, 0.96 moles) y agua (11.0 g, y 0.61 moles) al matraz y se calienta a 75°C bajo agitación y atmósfera de nitrógeno. Luego se agrega óxido de propileno (103.8 g, 1.79 moles) al matraz a través de una bomba de jeringa durante 4 horas. Luego, el lote se mantiene a 75°C durante dos horas antes de volver a enfriar a 50°C y decantar el compuesto de éster/óxido de propileno cuaternario en un recipiente de almacenamiento.

Ejemplo 7: Formación del compuesto cuaternizable: producto de amida de 550 M_n de PIBSA y dimetilaminopropilamina (DMAPA)

El PIBSA de 550 M_n (510.6 g, 0.82 moles) (producto del Ejemplo 1) y el heptano (184.6 g) se cargan en un matraz de 2 litros equipado con un condensador de agua con una trampa Dean-Stark, un termopar, un embudo de goteo, un agitador superior y una entrada de nitrógeno y se calienta a 50°C. Luego se retira el manto para permitir que el matraz se enfríe al aire.

Una vez que el contenido del matraz vuelve a caer por debajo de 50°C, se agrega DMAPA (83.5 g, 0.819 moles) al matraz durante 60 minutos. El lote se mantiene luego a 50°C durante 50 minutos. El producto resultante es un compuesto cuaternizable PIBSA/DMAPA de 550 M_n.

Ejemplo 8: Formación de una sal de amonio cuaternario PIBSA/DMAPA de 550 M_n usando óxido de propileno (un compuesto de amida/óxido de propileno cuaternario)

El PIBSA/DMAPA de 550 M_n (401 g, 0.421 moles) (producto del Ejemplo 7) se carga en un matraz de 1 litro equipado con un condensador de agua, un termopar, una bomba de jeringa, un agitador superior y una entrada de nitrógeno.

Se agrega 2-etilhexanol (125.5 g, 0.97 moles) y agua (11.0 g, y 0.61 moles) al matraz y se calienta a 45°C bajo agitación y atmósfera de nitrógeno. Luego se agrega óxido de propileno (48.72 g, 0.84 moles) al matraz a través de una bomba de jeringa durante 4 horas. El lote se mantiene luego a 50°C durante 4 horas antes de decantar la amida/óxido de propileno cuaternario en un recipiente de almacenamiento.

Ejemplo 9 comparativo: Formación de una sal de amonio cuaternario PIBSA/DMAPA 1000 M_n utilizando óxido de propileno (1000 M_n de imida/óxido de propileno cuaternario)

Para el Ejemplo comparativo 9, se prepara 1000 M_n imida/óxido de propileno cuaternario como en el Ejemplo 8, excepto que se usa 1000 M_n de poliisobutileno que tiene más de 70% de grupos vinilideno como material de base.

Los rangos de los componentes utilizados pueden variar según las condiciones de reacción o la configuración del equipo, incluidos el tamaño del lote, las temperaturas, las presiones y el tiempo. Por ejemplo, si se usa óxido de propileno como agente de cuaternización, los lotes grandes pueden requerir menos óxido de propileno que los lotes pequeños porque las cantidades más grandes de óxido de propileno no se evaporarán tan rápidamente como las cantidades más pequeñas. Además, algunos de los componentes, como el disolvente prótico, el agua y/o el ácido son opcionales. Por lo tanto, es posible hacer los amida/éster quat utilizando parámetros fuera de los divulgados en los ejemplos.

La cantidad total de quat producido se puede medir usando espectrometría de masas de ionización por electrospray (ESIMS) y resonancia magnética nuclear (RMN). La cantidad total de quat producido es el porcentaje del compuesto cuaternizable convertido en la sal de amonio cuaternizado y puede incluir los amida/éster quats de imida. Por lo tanto, la cantidad de compuesto cuaternizable convertida o la cantidad de sal cuaternizada producida, puede variar de 60 a 100%, o de 80 a 90%. La sal de amonio cuaternizada producida puede comprender todas las amidas que contienen sales de amonio cuaternizadas o una combinación de imida y amida quats. Por ejemplo, en una realización, el 90% de la sal cuaternizada se puede convertir en quat. Todo el quat producido (100%) puede ser un amida/éster quat. En otra realización, la cantidad de compuesto cuaternizable convertida en el amida/éster quat puede variar de 25 a 100%. En otra realización, la cantidad de compuesto cuaternizable convertida en el amida/éster quats puede variar de 30 a 70%, o de 35 a 60%, que incluye el resto imida quats y/o compuestos cuaternizables no convertidos. Del mismo modo, la cantidad de compuesto cuaternizable convertido puede comprender del 25 al 75% de imida quats, el resto comprende los amida/éster quats y/o compuestos cuaternizables no convertidos.

Pruebas de demulsificación (eliminación de agua)

La prueba de demulsificación se puede realizar para medir la capacidad de los amida/éster quats para desmulsificar las mezclas de combustible y agua. La prueba de demulsificación se realiza de acuerdo con el procedimiento de ASTM D1094-07 ("Standard Test Method for Water Reaction of Aviation Fuels"). La sal de amonio cuaternario se agrega al combustible a temperatura ambiente a 60 ppm de activos en peso sobre la base del peso total del combustible. Se agrega al combustible un demulsificador disponible comercialmente (Tolad 9327 disponible de Baker Hughes) a 18 ppm en peso, basado en el peso total del combustible.

El combustible (80 ml) se agrega luego a un cilindro limpio, graduado de 100 ml. Luego se agrega una solución amortiguadora de fosfato con un pH de 7.0 (20 ml) al cilindro graduado y el cilindro se tapa. El cilindro se agita durante 2 minutos a 2 o 3 golpes por segundo y se coloca sobre una superficie plana. El volumen de la capa acuosa, o recuperación de agua, se mide a intervalos de 3, 5, 7, 10, 15, 20 y 30 minutos. Los resultados de la prueba para el Ejemplo 6 y el Ejemplo comparativo 9 se muestran en la Tabla 1 a continuación y en la FIG. 1.

Tabla 1

	3	5	7	10	15	30	Tiempo
Ejemplo 6	4	5	5	6	6	7	Agua recuperada (mL)
Ejemplo comparativo 9	0	0	0	0	0	0	Agua recuperada (mL)

Pruebas de depósito: Procedimiento CEC F-23-01 para la prueba de coquización de la boquilla del inyector del motor diésel

- 5 Las pruebas de depósito se realizan utilizando el motor XUD 9 de Peugeot S.A. de acuerdo con el procedimiento en CEC F-23-01. Para la primera prueba de depósito, el flujo de aire se mide a través de las boquillas limpias del inyector del motor XUD 9 utilizando una plataforma de flujo de aire. Luego, el motor funciona con un combustible de referencia (RF79) y se realiza un ciclo a través de varias cargas y velocidades durante un período de 10 horas para simular la conducción y permitir que se acumulen los depósitos formados. El flujo de aire a través de las boquillas se mide nuevamente usando la plataforma de flujo de aire. Luego se calcula el porcentaje de pérdida de flujo de aire (o flujo restante).

- 15 Se realiza una segunda prueba de depósito utilizando las mismas etapas anteriores, excepto que se agregan 7.5 ppm de activos de un amida/éster quat al combustible de referencia. Los resultados de la prueba para el Ejemplo 6 y el combustible de referencia se muestran en la Tabla 2 a continuación y en la FIG. 2.

Tabla 2

	Pérdida de flujo (%)	Flujo restante (%)
Ejemplo 6	57.4	42.6
Combustible de referencia	80	20

- 20 Procedimiento DW10B CEC F-98-08 para la prueba de coquización de la boquilla del motor diésel de riel común

- 25 Las pruebas de ensuciamiento del riel común se realizan utilizando la unidad de riel común DW10 de 2.0 litros de Peugeot S.A. con una presión de inyección máxima de 1600 bar y equipada con un equipo de inyección de combustible de la norma Euro 5 suministrado por Siemens. La prueba mide directamente la potencia del motor, que disminuye a medida que aumenta el nivel de ensuciamiento del inyector. El motor realiza un ciclo a alta carga y alta velocidad en incrementos cronometrados con períodos de “remojo” entre los ciclos de funcionamiento. La prueba mide directamente la potencia del motor, que disminuye a medida que aumenta el nivel de ensuciamiento del inyector. Para la primera prueba, el motor funciona con un combustible de referencia (RF79) con una cantidad traza de una sal de zinc.

- 30 Se realiza una segunda prueba de depósito utilizando los mismos pasos anteriores, excepto que se agregan 35 ppm de un amida/éster quat al combustible de referencia además de la sal de zinc.

- 35 A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se consideran presentes en la categoría comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Debe entenderse que los límites superior e inferior de la cantidad, el rango y la proporción establecidos en este documento pueden combinarse independientemente. De manera similar, los rangos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con rangos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

- 45 Tal como se usa en el presente documento, el término de transición “que comprende”, que es sinónimo de “que incluye”, “que contiene” o “caracterizado por”, es incluyente o abierto y no excluye elementos o etapas de métodos adicionales no mencionados. Sin embargo, en cada mención de “que comprende” en el presente documento, se pretende que el término también incluya, como realizaciones alternativas, las frases “que consiste esencialmente en” y “que consiste en” donde “que consiste en” excluye cualquier elemento o etapa no especificado y “que consiste esencialmente en” permite la inclusión de elementos o etapas no mencionados adicionales que no afectan materialmente las características esenciales o básicas y novedosas de la composición o método en consideración.

- 50 A este respecto, el alcance de la invención debe limitarse únicamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición que comprende un éster o una amida que contiene sal de amonio cuaternario ("amida/éster quat") para mejorar el rendimiento de eliminación de agua de una composición de combustible, en donde el amida/éster quat comprende el producto de reacción de:

a) Un compuesto cuaternizable que es el producto de reacción de:

(i) un agente acilante sustituido con hidrocarbilo, en el que el sustituyente hidrocarbilo tiene un peso molecular promedio en número que varía de 350 a 650, y comprende al menos un anhídrido poliisobutenil succínico o poliisobutenil succínico;

(ii) un compuesto que contiene nitrógeno que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de reaccionar con dicho agente acilante sustituido con hidrocarbilo para formar un éster o amida, y que además tiene al menos un grupo amino cuaternizable; y

b) un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino cuaternizable del compuesto que contiene nitrógeno en un nitrógeno cuaternario.

2. El uso de la reivindicación 1, en el que el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo tiene un peso molecular promedio en número que varía de 400 a 650.

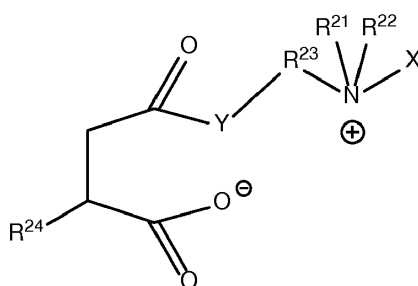
3. El uso de la reivindicación 2, en el que el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo tiene un peso molecular promedio en número que varía de 400 a 600.

4. El uso de cualquier reivindicación anterior, en el que el agente de cuaternización comprende al menos un sulfato de dialquilo, haluro de alquilo, carbonato sustituido con hidrocarbilo, epóxido de hidrocarbilo, carboxilato, éster de alquilo, o mezclas de los mismos.

5. El uso de la reivindicación 4, en el que el agente cuaternizante es un epóxido de hidrocarbilo, preferiblemente en combinación con un ácido, o en el que el agente cuaternizante es un oxalato o tereftalato.

6. El uso de cualquier reivindicación anterior en el que el agente cuaternizante excluye salicilato de metilo.

7. El uso de cualquier reivindicación anterior, en el que el amida/éster quat comprende compuestos que tienen la estructura:



(XVI)

en donde R^{21} y R^{22} son grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono; R^{23} es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; R^{24} es un grupo hidrocarbilo que contiene de 20 a 55 átomos de carbono, o de 25 a 50, o de 28 a 43 o 47 átomos de carbono; X es un grupo derivado del agente cuaternizante; e Y es oxígeno o nitrógeno.

8. El uso de cualquier reivindicación anterior, en el que la composición comprende además al menos otro aditivo que comprende preferiblemente un detergente, un dispersante, un desemulsionante, un agente de lubricidad, un mejorador del flujo en frío, un antioxidante o una mezcla de los mismos.

9. El uso de la reivindicación 8, en el que el al menos otro aditivo comprende al menos un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo, preferiblemente en el que el sustituyente hidrocarbilo es un poliisobutileno que tiene un peso molecular promedio en número que varía de 100 a 5000.

10. El uso de cualquier reivindicación anterior, en el que el combustible es un combustible que es líquido a temperatura ambiente.

11. El uso de la reivindicación 10, en el que el combustible es gasolina o diésel.

12. El uso de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el combustible comprende además de 0.01 a 25 ppm de un metal y de 1 a 12 ppm de un inhibidor de la corrosión, en el que el inhibidor de la corrosión es un ácido alquenil-succínico que comprende al menos uno de ácido dodecenilo succínico (DDSA), ácido hexadecenil succínico (HDSA), o mezclas de los mismos.
- 5

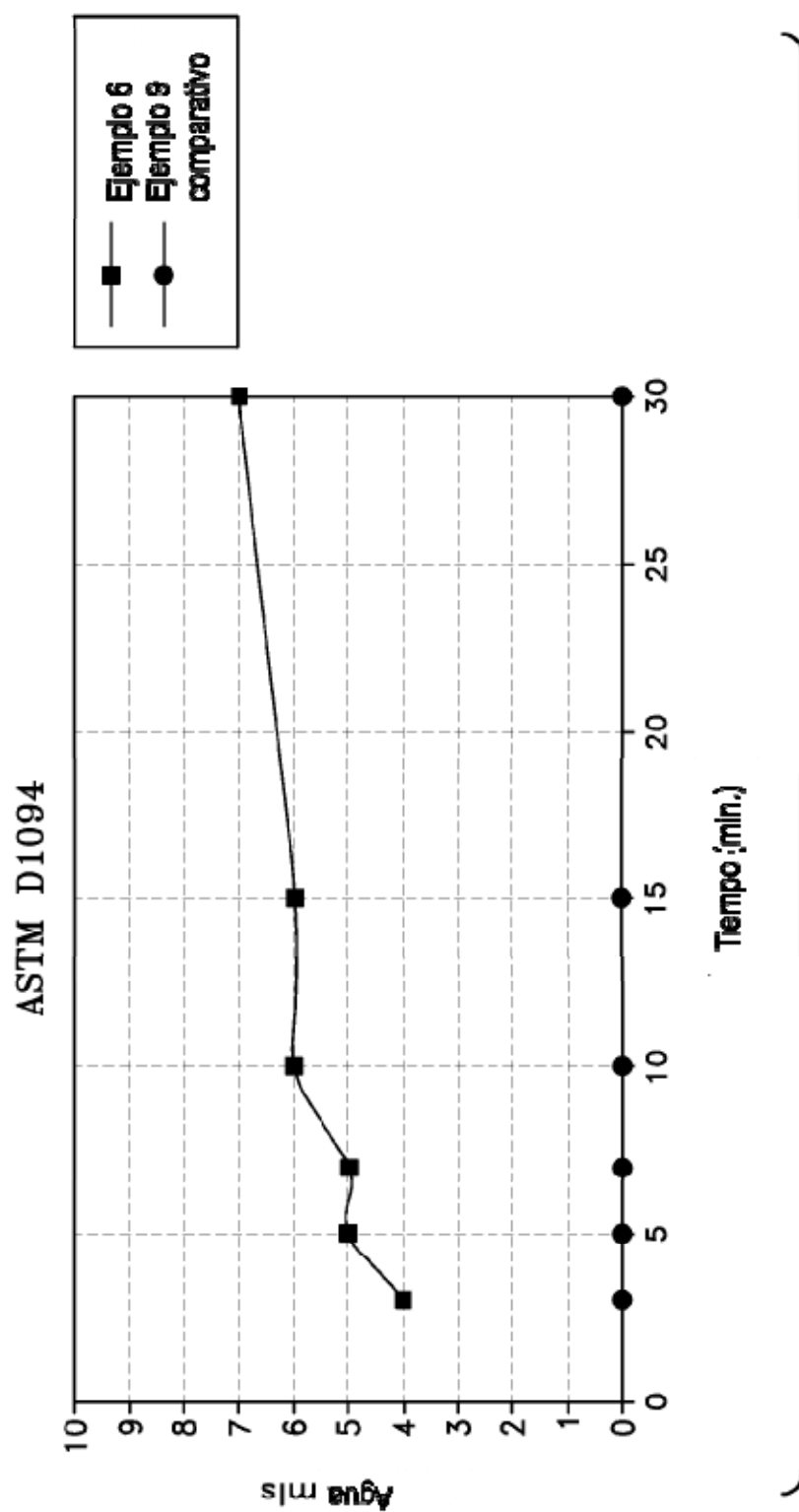


FIG-1

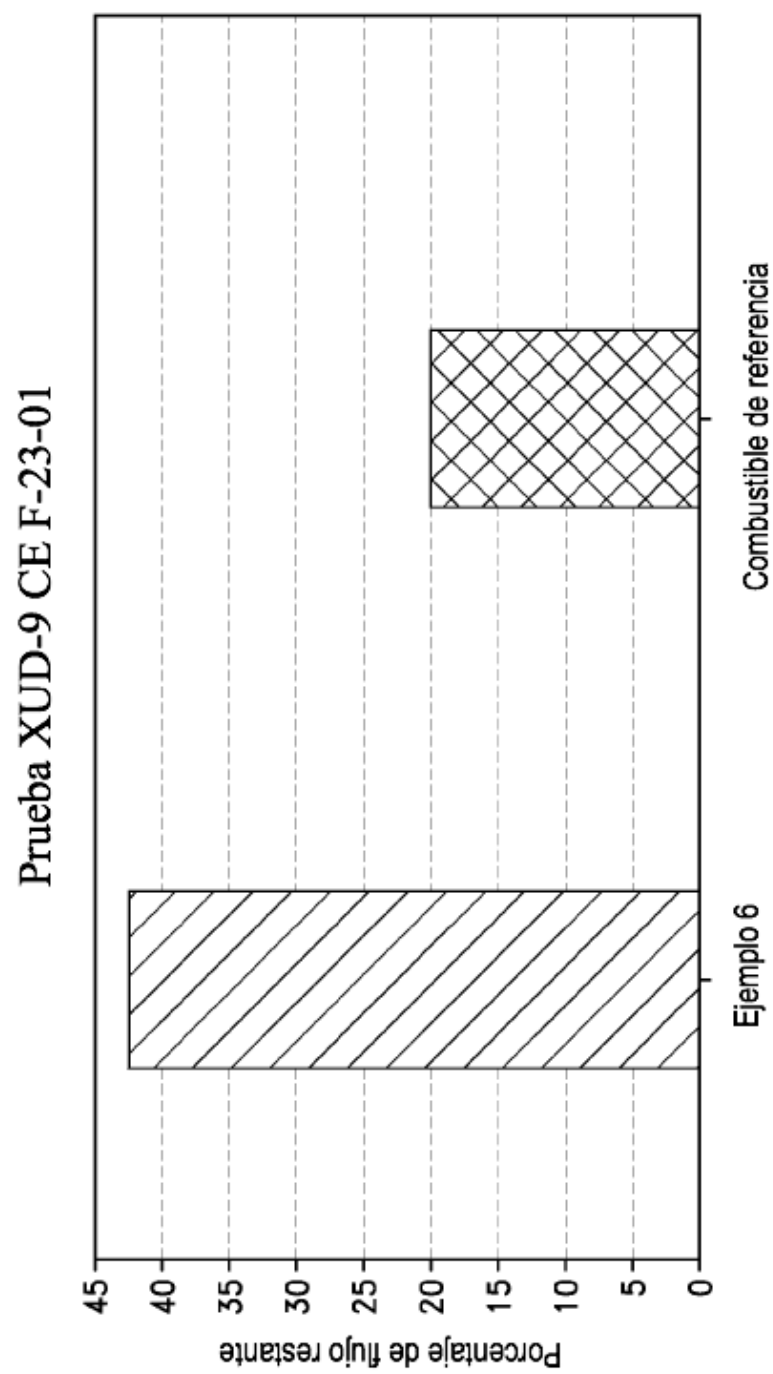


FIG-2