

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 986**

51 Int. Cl.:

<b>C10L 1/18</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/04</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/18</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/198</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/02</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/06</b>	(2006.01)
<b>F02B 17/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2011 PCT/US2011/035999**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11146289**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2011 E 11721669 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2571963**

54 Título: **Composiciones que proporcionan detergencia**

30 Prioridad:

**18.05.2010 US 34568410 P**

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

**14.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARTERS, DAVID, C. y  
BARBOUR, ROBERT, H.**

74 Agente/Representante:

**SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio**

**Observaciones:**

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

**ES 2 786 986 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

Composiciones que proporcionan detergencia

## 5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere al uso de un aditivo para proporcionar una detergencia mejorada en el sistema de combustible de un motor diésel de inyección directa.

10 Los combustibles a base de hidrocarburos generalmente contienen numerosas sustancias formadoras de depósitos. Cuando se usan en motores de combustión interna (MCI), se pueden formar depósitos de estas sustancias en y alrededor de las áreas restringidas del motor que entran en contacto con el combustible. En estos MCI, tales como los motores de automóviles, los depósitos pueden acumularse en las válvulas de admisión del motor y/o en los inyectores de combustible, lo que conduce a una restricción progresiva del flujo de la mezcla de combustible hacia la cámara de combustión, lo que a su vez reduce la potencia máxima del motor, disminuyendo la economía de combustible, aumentando las emisiones del motor, obstaculizando la capacidad de arranque del motor y/o afectando la capacidad de conducción general.

20 Los motores se han vuelto cada vez más sensibles a los depósitos debido, al menos en parte, a diseños de motores que utilizan espacios libres más estrechos con áreas más restringidas. Una práctica común es incorporar un detergente en la composición del combustible con el propósito de reducir o inhibir la formación de depósitos del motor y facilitar su eliminación. Estos aditivos mejoran el rendimiento del motor y reducen las emisiones del motor.

25 En general, los aditivos detergentes para combustibles incluyen aditivos que pueden describirse como dispersantes sin cenizas. Estos aditivos consisten en cadenas principales de hidrocarbilo, incluidas las cadenas principales de poliisobutileno (PIB), que tradicionalmente se han combinado con grupos principales polares que contienen nitrógeno. Los aditivos de detergente para combustible primario usados hoy incluyen PIB aminas, PIB succinimidadas y PIB fenol aminas de Mannich. Un aspecto clave de estos aditivos detergentes para combustible es la presencia de un grupo activo que contiene nitrógeno, que se cree que es necesario para un buen rendimiento de los aditivos.

30 En algunos casos, los aditivos que contienen nitrógeno pueden conducir a efectos indeseables, tal como la degradación de la junta, particularmente en el caso de juntas que contienen fluoro-elastómero. Los aditivos libres de nitrógeno estarían libres de estas desventajas potenciales.

35 El documento WO2008116552 se refiere a un proceso de dos etapas para la preparación de un coloide de óxido de hierro, y da como resultado la dispersión de las partículas de óxido de hierro deseadas dentro de un fluido portador por una mezcla de ácidos mono y policarboxílicos.

40 El documento WO2010042378 se refiere a aditivos para combustible, composiciones de aditivos para combustibles y composiciones de combustible, así como a un método para alimentar un motor de combustión interna, proporcionando una captación reducida de metal por los combustibles donde las composiciones contienen un hidrocarburo sustituido con al menos dos funcionalidades carboxi en forma de ácidos o al menos una funcionalidad carboxi en forma de un anhídrido.

45 En el documento EP0280417 se enseña que la formación de depósitos en los inyectores de combustible de los motores alimentados con diésel se inhibe mediante la adición de un ácido alquenilsuccínico al combustible diésel. Se enseña una composición para inhibir la formación de depósitos en sistemas de inyección de combustible diésel, que comprende un ácido alquenilsuccínico o mezclas de los mismos, una composición que comprende un combustible diésel y, en una cantidad efectiva para inhibir la formación de depósitos en los sistemas de inyección, un ácido alquenilsuccínico o mezclas de los mismos y un método para inhibir la formación de depósitos en inyectores de combustible de motores diésel que comprende agregar a dicho combustible diésel una composición que comprende un ácido alquenilsuccínico o mezclas de los mismos en una cantidad efectiva para inhibir la formación de depósitos. El ácido puede ser ácido tetrapropenilsuccínico y las composiciones pueden comprender un disolvente de hidrocarburos tal como xileno.

50 El documento US3346354 se refiere a un combustible a base de hidrocarburos que contiene de 50 a 1.000 ppm de anhídrido o éster de ácido alquenilsuccínico con grupos alqueno que tienen de 50 a 250 átomos de carbono y un grupo alcoxi de éster de 1 a 6 átomos de carbono.

55 El documento EP0874039 se refiere a una composición de combustible diésel, que comprende una cantidad mayor de un combustible diésel y una cantidad menor que mejora la propiedad de la combinación de: (A) al menos un primer ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo soluble o compuesto productor de ácido, el sustituyente hidrocarbilo de dicho primer ácido o compuesto productor de ácido tiene hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por molécula; y (B) al menos un segundo ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo o compuesto productor de ácido, el sustituyente hidrocarbilo de dicho segundo ácido o compuesto productor de ácido tiene al menos aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula.

65 El documento US2009149358 se refiere a un proceso para preparar un aditivo que comprende las etapas de: (1) hacer reaccionar un polímero derivado de una olefina que contiene de 2 a 8 átomos de carbono con un agente acilante para

formar un polímero acilado, y (2) hacer reaccionar el polímero acilado de la etapa (1) en un medio sustancialmente libre de azufre con: (a) amoníaco o una amina para formar un producto de succinimida; o (b) agua para formar un producto hidrolizado, en el que la relación molar del agente acilante al polímero en la etapa (1) es de 0,3:1 a 1,6:1.

5 Existe la necesidad de un aditivo para combustible efectivo que pueda usarse en composiciones de aditivos para combustibles y composiciones de combustible en la operación de los MCI que esté libre de nitrógeno. Existe la necesidad de tales aditivos libres de nitrógeno que proporcionen un rendimiento comparable y/o mejorado en comparación con los aditivos que contienen nitrógeno que se usan comúnmente en la actualidad. También es necesario que estos aditivos proporcionen una mejor inhibición de la corrosión y/o eviten problemas de compatibilidad con los combustibles con los que se usan. Algunos de estos problemas de compatibilidad pueden provocar reacciones no deseadas entre el combustible y/o uno o más aditivos en el combustible, lo que resulta en subproductos que pueden dificultar el rendimiento del motor, formar depósitos e incluso obstruir los filtros. Existe la necesidad de aditivos y composiciones de combustibles, así como métodos para usarlos, que aborden uno o más de estos problemas.

15 Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona el uso de un aditivo para proporcionar una detergencia mejorada en el sistema de combustible de un motor diésel de inyección directa en el que: el aditivo es un aditivo sin nitrógeno que comprende un agente acilante sustituido con hidrocarbilo con funcionalidad diácida, en el que el aditivo se agrega a una composición de combustible y dicha composición de combustible se suministra a un motor de combustión interna; en el que el motor funciona con una presión del inyector de combustible mayor que 35 MPa, en el que el grupo hidrocarbilo del agente acilante sustituido comprende un grupo poliisobutileno que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 2.000. El uso de la invención también puede proporcionar una combinación de detergencia mejorada e inhibición de la corrosión mejorada. La invención cumple estos objetivos al tiempo que limita la cantidad de nitrógeno aportado al combustible desde el aditivo de control de depósitos, hasta el punto de ser un aditivo libre de nitrógeno y también evita problemas de compatibilidad de combustible, particularmente cuando cantidades significativas de metales, como el sodio, están presentes en las composiciones de combustible.

Los aditivos descritos en la presente descripción controlan y/o reducen los depósitos en los motores, particularmente los depósitos de inyectores en motores diésel. Estos usos actuales también proporcionan una mejor inhibición de la corrosión y también pueden limitar la cantidad de nitrógeno aportado al combustible desde el aditivo de control de depósitos y/o evitar problemas de compatibilidad de combustible.

35 Descripción detallada de la invención

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

Campo de la invención

40 La presente descripción involucra un método para alimentar un motor de combustión interna, y más específicamente motores diésel de inyección directa. La descripción también describe las composiciones de combustible, las composiciones de aditivos para combustibles y los aditivos de combustible en sí mismos utilizados en dicho uso. El uso implica un mejor control de los depósitos en los motores en los que se usan y también puede mejorar la inhibición de la corrosión. En algunas realizaciones, las composiciones de combustible resultantes y las composiciones de aditivos para combustibles pueden contener cantidades limitadas de nitrógeno, o en algunas realizaciones cantidades limitadas de nitrógeno básico y/o nitrógeno de amina.

50 Las composiciones de combustible de la descripción muestran un control de depósito en el motor comparable y/o mejorado, lo que permite un rendimiento mejorado del motor, que incluye, pero no limitado a, reducciones en las pérdidas de potencia del motor causadas por depósitos, reducción en las pérdidas de economía de combustible causadas por depósitos y disminuciones de las emisiones del motor causadas por depósitos, en comparación con las composiciones convencionales de combustible a base de aditivos que contienen nitrógeno.

55 Los motores adecuados para su uso en la presente invención son motores diésel de inyección directa. En algunas realizaciones, los motores de la presente descripción son motores diésel de inyección directa de alta presión y en otras realizaciones más, el motor es un motor de riel común. El término alta presión como se usa en la presente descripción con respecto al motor se refiere a la presión del inyector de combustible del motor. En algunas realizaciones, un motor de alta presión significa que los inyectores de combustible funcionan a presiones de 40 MPa o más, o incluso 50 MPa y más, en donde estos valores mínimos de presión pueden ser con respecto a la presión de ralentí o a la presión máxima.

60 Los métodos

65 El uso actual proporciona un control de depósito mejorado en un motor y, opcionalmente, también una inhibición de la corrosión mejorada. Los usos implican operar un motor de combustión interna suministrando a ese motor una composición de combustible en la que la composición de combustible incluye el aditivo de control de depósito libre de nitrógeno descrito en la presente descripción.

5 Los motores de combustión interna en los que puede usarse la invención no están excesivamente limitados e incluyen motores de encendido por chispa y encendido por compresión; y motores de ciclo de 2 o 4 tiempos. Los usos también pueden utilizar motores en los que se suministra combustible líquido a través de inyección directa, y motores con sistemas de inyectores unitarios y de riel común. Los motores adecuados incluyen motores livianos (por ejemplo, automóviles de pasajeros) y de servicio pesado (por ejemplo, camiones comerciales). Los motores pueden incluir sistemas integrados de emisiones que incorporen elementos tales como: sistemas EGR; tratamiento posterior que incluye catalizador de tres vías, catalizador de oxidación, absorbedores y catalizadores de NOx, trampas de partículas catalizadas y no catalizadas que emplean opcionalmente catalizador para combustible; sincronización variable de válvulas; tiempo de inyección y modelado de la velocidad; y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los motores adecuados para los usos de la presente invención son motores de inyección directa, y en algunas realizaciones motores de inyección directa de riel común. En algunas realizaciones, los motores para los usos no son motores de inyección indirecta.

15 Los aditivos de la presente descripción pueden suministrarse a las composiciones de combustible y/o composiciones de aditivos para combustibles por cualquiera de los medios conocidos en la técnica y el tiempo de la adición no está limitado. En otras palabras, el aditivo de la presente descripción puede añadirse a una composición de combustible antes, durante o después de la producción y/o mezcla de la composición de combustible y/o aditivo. El aditivo de la descripción puede añadirse a la composición de combustible y/o aditivo antes, durante o después de la adición de otros aditivos de rendimiento que pueden usarse en las composiciones. El aditivo de la descripción puede añadirse como un tratamiento superior a las composiciones de combustible y/o aditivo o se puede incorporar en la producción y/o distribución de las composiciones de combustible y/o aditivo en las que se usa.

25 En algunas realizaciones, las composiciones de combustible suministradas al motor contienen una cantidad limitada de nitrógeno. En otras realizaciones, las composiciones de combustible contienen una cantidad limitada de nitrógeno en las que el nitrógeno es nitrógeno básico y/o nitrógeno de amina. El término "nitrógeno básico" se refiere al nitrógeno de los compuestos de nitrógeno básico y no se aplica al nitrógeno de otras fuentes. El término "nitrógeno de amina" se refiere al nitrógeno de los compuestos que contienen grupos amina, que son un tipo de compuestos de nitrógeno básico.

30 En algunas realizaciones, las composiciones de combustible descritas en la presente descripción tienen un contenido de nitrógeno de menos de 5.000 ppm, menos de 3.000 ppm o incluso menos de 1.000 ppm. En algunas realizaciones, las composiciones de combustible descritas en la presente descripción tienen un contenido de nitrógeno básico y/o de amina de menos de 1.000 ppm, menos de 500 ppm o incluso menos de 100 ppm.

35 En algunas realizaciones, las composiciones de combustible descritas en la presente descripción contienen uno o más aditivos de combustible que contienen nitrógeno, por ejemplo detergente de combustible que contiene nitrógeno, pero a una concentración de menos de 5.000 ppm, menos de 3.000 ppm, menos de 1.000 ppm, 500 ppm o incluso 100 ppm.

40 En algunas realizaciones, las composiciones de combustible y/o aditivo descritas en la presente descripción están libres de aditivos que contienen nitrógeno de amina y/o nitrógeno básico. En algunas realizaciones, las composiciones están libres de dispersantes y/o detergentes que contienen nitrógeno. En otras realizaciones más, las composiciones no contienen otros dispersantes y/o detergentes de combustible que no sean el aditivo de hidrocarburo sustituido descrito en la presente descripción. En tales realizaciones, las composiciones pueden contener aditivos de rendimiento adicionales siempre que los aditivos no sean dispersantes y/o detergentes de combustible, sino que estén presentes principalmente para otro propósito.

45 Las composiciones de combustible y las composiciones de aditivos de combustible

50 Las composiciones de combustible utilizadas en la descripción comprenden el aditivo de combustible descrito en la presente descripción y un combustible líquido y es útil para alimentar un motor de combustión interna. Las composiciones de combustible también pueden incluir uno o más aditivos de rendimiento adicionales.

55 La composición de aditivo para combustible de la presente descripción comprende el aditivo para combustible descrito en la presente y además comprende un disolvente y/o un combustible y puede incluir además uno o más aditivos de rendimiento adicionales. Estas composiciones de aditivos, también conocidas como concentrados y/o concentrados de aditivos, pueden usarse para preparar composiciones de combustible mediante la adición de la composición de aditivos a un combustible sin aditivo.

60 Los combustibles adecuados para su uso en la invención no están excesivamente limitados e incluyen cualquier combustible disponible comercialmente y, en algunas realizaciones, cualquier combustible diésel y/o biocombustibles disponibles comercialmente. Generalmente, los combustibles adecuados son normalmente líquidos en condiciones ambientales, por ejemplo, a temperatura ambiente (20 a 30 °C). El combustible líquido puede ser un combustible hidrocarburo, un combustible no hidrocarburo o una mezcla de los mismos.

65 El combustible hidrocarburo puede ser un combustible diésel, según lo definido por la especificación ASTM D975. El combustible líquido es un combustible diésel. El combustible 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 Fischer-

Tropsch. En algunas realizaciones, el combustible utilizado en la presente invención es un combustible diésel, un combustible biodiésel o combinaciones de los mismos.

5 En algunas realizaciones, los combustibles adecuados para su uso en la presente invención incluyen cualquier combustible disponible comercialmente, y en algunas realizaciones, cualquier combustible diésel y/o biocombustibles disponibles comercialmente. En otras realizaciones, los combustibles adecuados para su uso en la presente invención incluyen cualquier combustible disponible comercialmente que sea susceptible a la captación de metales, y en algunas realizaciones, cualquier combustible diésel y/o biocombustible disponible comercialmente susceptible a la captación de metales.

10 En otras realizaciones más, los combustibles adecuados para su uso en la presente invención son cualquier combustible, o cualquier combustible diésel y/o biocombustibles que sean susceptibles a la captación de metales oxidativos a un nivel superior a 0,5 ppm cuando se deja en contacto durante un período de tiempo prolongado con materiales sólidos que contienen dicho metal. En algunas realizaciones, el tiempo de exposición implicado es mayor que 72 horas, mayor que 48 horas o mayor que 24 horas.

15 En otras realizaciones, los combustibles usados en la presente descripción contienen alguna cantidad de un metal, tal como zinc, de cualquier fuente. En algunas realizaciones, el nivel de metal en el combustible es de 0,1, 0,2 o 0,5 hasta 10, 5 o 3 ppm. Generalmente se sabe que el contenido de metal en el combustible contribuye a la contaminación del inyector. Los detergentes libres de nitrógeno de la presente descripción pueden ser útiles para proteger contra el impacto negativo que los bajos niveles de metal en los combustibles que pueden causar en un motor.

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

25 Las mezclas de combustibles hidrocarburos y no hidrocarburos pueden incluir, por ejemplo, combustible diésel y etanol, y combustible diésel y un aceite vegetal transesterificado como el éster metílico de colza y otros combustibles bioderivados. En una realización, el combustible líquido es una emulsión de agua en un combustible hidrocarburo. En varias realizaciones de esta invención, el combustible líquido puede tener un contenido de azufre sobre una base en peso de 5.000 ppm o menos, 1.000 ppm o menos, 300 ppm o menos, 200 ppm o menos, 30 ppm o menos, o 10 ppm o menos.

30 El combustible líquido de la invención está presente en una composición de combustible en una cantidad principal que generalmente es más de 95 % en peso, y en otras realizaciones es más de 97 % en peso, más de 99,5 % en peso o más de 99,9 % en peso. El aditivo de control de depósitos de la presente descripción de la invención y/o los aditivos de rendimiento adicionales (cuando están presentes), cada uno considerado por separado o en combinación, pueden estar presentes en las composiciones de combustible a 0,01 a 5 por ciento en peso, y en otros casos pueden estar presentes desde un mínimo de 0,01, 0,1, 0,2 o incluso 0,5 hasta un máximo de 5, 3, 2, 1 o incluso 0,5 por ciento en peso.

35 Los disolventes adecuados para su uso en la presente invención incluyen disolventes de hidrocarburos que proporcionan la compatibilidad y/u homogeneidad de la composición de aditivos y facilitan su manipulación y transferencia y pueden incluir un combustible como se describe a continuación. El disolvente puede ser un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo aromático, una composición que contiene oxígeno o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el punto de inflamación del disolvente es generalmente de aproximadamente 25 °C o superior. En algunas realizaciones, el disolvente de hidrocarburo es una nafta aromática que tiene un punto de inflamación por encima de 62 °C o una nafta aromática que tiene un punto de inflamación de 40 °C o un queroseno con un contenido aromático del 16 % que tiene un punto de inflamación por encima de 62 °C.

40 Los hidrocarburos alifáticos incluyen varias fracciones de punto de ebullición de la nafta y el queroseno que tienen una mayoría de componentes alifáticos. Los hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos y varias fracciones de punto de ebullición de la nafta y el queroseno que tienen una mayoría de componentes aromáticos. Los alcoholes son generalmente alcoholes alifáticos que tienen aproximadamente de 2 a 10 átomos de carbono e incluyen etanol, 1-propanol, alcohol isopropílico, 1-butanol, alcohol isobutílico, alcohol amílico y 2-metil-1-butanol.

45 La composición que contiene oxígeno puede incluir un alcohol, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un glicol y/o un poliglicol, o una mezcla de los mismos. En una realización de la invención, el disolvente estará sustancialmente libre de azufre con un contenido de azufre en varios casos inferior a 50 ppm, 25 ppm, inferior a 18 ppm, inferior a 10 ppm, inferior a 8 ppm, inferior a 4 ppm, o por debajo de 2 ppm.

50 El disolvente y/o el combustible pueden estar presentes en las composiciones de concentrado de aditivos de 0 a 99 por ciento en peso, y en otros casos de 3 a 80 por ciento en peso, o de 10 a 70 por ciento en peso. El aditivo de control de depósitos de la presente descripción y/o los aditivos de rendimiento adicionales (cuando están presentes), cada uno considerado por separado o en combinación, pueden estar presentes en la composición de concentrado de aditivos en 0,01 a 100 por ciento en peso, y en otros casos pueden estar presentes desde un mínimo de 0,01, 0,1 o 0,5 hasta un máximo de 99,99, 95, 80 o incluso 75 por ciento en peso.

Según lo permitido por los intervalos anteriores, en una realización, el concentrado de aditivos puede comprender el aditivo de combustible de la presente descripción y estar sustancialmente libre de cualquier disolvente o combustible adicional. En estas realizaciones, el concentrado de aditivos que contiene el aditivo de combustible de la presente descripción es puro, ya que no contiene ningún disolvente adicional añadido para mejorar las características de manipulación del material del concentrado, como su viscosidad.

En varias realizaciones, la composición de combustible, el concentrado de aditivo de combustible y/o el aditivo de combustible en sí mismo están sustancialmente libres o libres de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en azufre, fósforo, cenizas sulfatadas y combinaciones de los mismos, y en otras realizaciones la composición del combustible contiene menos de 50 ppm, 20 ppm, menos de 15 ppm, menos de 10 ppm o menos de 1 ppm de uno o todos estos elementos.

En una realización, la composición de concentrado de aditivos, o una composición del combustible que contiene el aditivo de control de depósito descrito en la presente descripción, se puede preparar mezclando los componentes de la composición a temperatura ambiente hasta temperaturas elevadas, usualmente hasta 60 °C, hasta que la composición sea homogénea.

A continuación, se describen los aditivos de rendimiento adicionales que pueden incluirse en las composiciones de aditivo y/o combustibles para el uso de la invención.

El aditivo de hidrocarburo sustituido

El aditivo es un aditivo libre de nitrógeno que comprende un agente acilante sustituido con hidrocarbilo con funcionalidad diácida en el que el grupo hidrocarbilo del agente acilante sustituido comprende un grupo poliisobutileno que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 2.000. En otras realizaciones, el aditivo es un agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo. En otras realizaciones, el aditivo de hidrocarburo sustituido es un compuesto ácido dímero. En otras realizaciones más, el aditivo de hidrocarburo sustituido de la presente descripción incluye una combinación de dos o más de los aditivos descritos en esta sección.

Los aditivos de hidrocarburos sustituidos de la presente descripción, cuando se usan como se describe en la presente divulgación, reducen la cantidad de depósitos que se forman dentro del motor en el que se usan y/o aumentan la cantidad de eliminación de depósitos dentro de dichos motores. En algunas realizaciones, el aditivo reduce la formación de los depósitos del inyector y/o los elimina. El aditivo también puede mejorar la inhibición de la corrosión del combustible y/o reducir la tendencia de las composiciones de combustible en las que se utilizan para la captación de metales.

Los aditivos de hidrocarburos sustituidos generalmente se consideran libres de nitrógeno (no contienen un átomo de nitrógeno), sin embargo, se considera que pueden estar presentes pequeñas cantidades de nitrógeno en el aditivo, e incluso puede estar presente un pequeño número de átomos de nitrógeno en algunas de las moléculas aditivas. Estas pequeñas cantidades de nitrógeno pueden provenir de impurezas que se encuentran en los materiales utilizados para preparar los aditivos u otras fuentes similares. La posibilidad de tales pequeñas cantidades de nitrógeno se ha contemplado y se considera que está dentro del alcance de la invención. En algunas realizaciones, los aditivos de hidrocarburos sustituidos de la descripción contienen menos de 100 ppm de nitrógeno y en otras realizaciones menos de 50, 20 o incluso 10 ppm de nitrógeno. En otras realizaciones más, los aditivos de hidrocarburos sustituidos de la descripción contienen menos de 5 ppm de nitrógeno, menos de 100 ppb, o incluso están verdaderamente libres de nitrógeno medible.

Los aditivos de hidrocarburos sustituidos incluyen ácidos dímeros. En algunas realizaciones, el ácido dímero usado en la presente invención se deriva de ácidos carboxílicos grasos insaturados C10 a C20, ácidos insaturados C12 a C18 y/o ácidos insaturados C16 a C18.

Los aditivos de hidrocarburos sustituidos pueden incluir ácidos succínicos.

El poliisobutileno se caracteriza por un Mn (peso molecular promedio en número) de 500 a 2.000. En algunas realizaciones, el poliisobutileno se caracteriza por un Mn de aproximadamente 700, o aproximadamente 800, o incluso aproximadamente 900 hasta aproximadamente 1.500. En otra realización, n varía entre aproximadamente 700 hasta aproximadamente 1.200 o hasta aproximadamente 1.300.

En una realización, el Mw/Mn del poliisobutileno es de aproximadamente 1,5 o aproximadamente 1,8, o aproximadamente 2, o aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,6, o aproximadamente 3,2. En algunas realizaciones, el poliisobutileno tiene un peso molecular de 800 a 1.200. La preparación y uso de hidrocarburos sustituidos y/o agentes acilantes succínicos sustituidos, en donde el hidrocarburo y/o el sustituyente se deriva de tales polialquenos, se describe en las patentes de los Estados Unidos 3.172.892 y 4.234.435.

En otra realización, los hidrocarburos sustituidos y/o los agentes acilantes succínicos se preparan haciendo reaccionar el polialqueno descrito anteriormente con un exceso de anhídrido maleico para proporcionar agentes acilantes succínicos sustituidos en los que el número de grupos succínicos para cada peso equivalente del grupo sustituyente es al menos 1,3,

o aproximadamente 1,5, o aproximadamente 1,7, o aproximadamente 1,8. El número máximo generalmente no excederá de 4,5, o hasta aproximadamente 2,5, o hasta aproximadamente 2,1, o hasta aproximadamente 2,0.

5 En otra realización, el grupo hidrocarburo y/o hidrocarbilo contiene un promedio de aproximadamente 8, o aproximadamente 10, o aproximadamente 12 hasta aproximadamente 40, o aproximadamente 30, o aproximadamente 24, o aproximadamente 20 átomos de carbono. En una realización, el grupo hidrocarbilo contiene un promedio de aproximadamente 16 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

10 Los procedimientos para isomerizar alfa-olefinas son bien conocidos por los expertos en la técnica. Brevemente, estos procedimientos implican poner en contacto una alfa-olefina con una resina de intercambio catiónico a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 130 °C hasta que se logre el grado deseado de isomerización. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 4.108.889.

15 Las monoolefinas pueden derivarse del craqueo de la cera de parafina. El proceso de craqueo de cera produce olefinas líquidas C<sub>6-20</sub> tanto pares como impares, de las cuales 85 % a 90 % son 1-olefinas de cadena lineal. El resto de las olefinas de cera craqueadas se compone de olefinas internas, olefinas ramificadas, diolefinas, aromáticos e impurezas. La destilación de las olefinas líquidas C<sub>6-20</sub>, obtenidas del proceso de craqueo de cera, produce fracciones (por ejemplo, alfa-olefinas C<sub>15-18</sub>).

20 Otras monoolefinas pueden derivarse del proceso de crecimiento de la cadena de etileno. Este proceso produce 1-olefinas de cadena lineal numeradas a partir de una polimerización controlada de Ziegler. Otros métodos para preparar las monoolefinas incluyen la cloración-deshidrocloración de parafina y la deshidrogenación catalítica de parafinas.

25 Los procedimientos anteriores para la preparación de monoolefinas son bien conocidos por los expertos en la técnica y se describen en detalle bajo el encabezado "Olefins" en la Encyclopedia of Chemical Technology, Segunda Edición, Kirk y Othmer, Suplemento, páginas 632,657, Interscience Publishers, Div. de John Wiley and Son, 1971.

30 Los agentes acilantes succínicos pueden prepararse haciendo reaccionar las olefinas, olefinas isomerizadas u oligómeros de las mismas descritas anteriormente con agentes acilantes carboxílicos insaturados, tales como agentes acilantes itacónicos, citracónicos o maleicos a una temperatura de aproximadamente 160 °C o aproximadamente 185 °C hasta aproximadamente 240 °C, o hasta aproximadamente 210 °C. Los agentes acilantes maleicos son los agentes acilantes insaturados preferidos. Los procedimientos para preparar los agentes acilantes son bien conocidos por los expertos en la técnica y se han descrito, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 3.412.111; y Ben y otros, "The Ene Reaction of Maleic Anhydride With Alkenes", J.C.S. Perkin II (1977), páginas 535-537.

35 El poliisobutileno puede reaccionar con el reactivo carboxílico de manera que haya al menos un mol de reactivo carboxílico por cada mol de poliisobutileno que reacciona. Preferiblemente, se usa un exceso de reactivo carboxílico. En una realización, este exceso está entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 25 %. En otra realización, el exceso es mayor que 40 %, o mayor que 50 %, e incluso mayor que 70 %.

40 Los expertos en la técnica conocen las condiciones, es decir, temperatura, agitación, disolventes y similares, para formar el agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo. Los ejemplos de patentes que describen diversos procedimientos para preparar agentes acilantes útiles incluyen las patentes de los Estados Unidos 3.172.892 (Le Suer y otros); 3.215.707 (Rense); 3.219.666 (Norman y otros); 3.231.587 (Rense); 3.912.764 (Palmer); 4.110.349 (Cohen); y 4.234.435 (Meinhardt y otros); y del Reino Unido 1.440.219.

45 El grupo hidrocarbilo del agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo se deriva del poliisobutileno y la funcionalidad diácida del agente la proporciona un grupo ácido carboxílico, por ejemplo, un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo.

50 Los aditivos de control de depósitos de la presente descripción pueden ser sólidos, semisólidos o líquidos (aceites) dependiendo del o de los alcoholes y/o de la o las aminas particulares utilizadas en su preparación. Para su uso como aditivos en composiciones oleaginosas que incluyen composiciones lubricantes y de combustible, los aditivos de combustible son ventajosamente solubles y/o establemente dispersables en tales composiciones oleaginosas. Así, por ejemplo, las composiciones destinadas para su uso en los combustibles son típicamente solubles en combustible y/o establemente dispersables en un combustible en el que se van a usar. El término "soluble en combustible" como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas no significa necesariamente que todas las composiciones en cuestión sean miscibles o solubles en todas las proporciones en todos los combustibles. Más bien, se pretende que la composición sea soluble en un combustible (hidrocarburo, no hidrocarburo, mezclas, etc.) en el que se pretende que funcione en un grado que permita que la solución exhiba una o más de las propiedades deseadas. Del mismo modo, no es necesario que tales "soluciones" sean verdaderas soluciones en el estricto sentido físico o químico. En cambio, pueden ser microemulsiones o dispersiones coloidales que, para el propósito de esta invención, exhiben propiedades suficientemente cercanas a las de las soluciones verdaderas para ser, por propósitos prácticos, intercambiables con ellas dentro del contexto de esta invención.

65

Como se indicó anteriormente, los aditivos de esta descripción son útiles como aditivos para combustibles. Los aditivos de combustible de la presente descripción pueden estar presentes en composiciones de combustible de 1 a 10.000 ppm (donde las ppm se calculan sobre una base de peso:peso). En realizaciones adicionales, el aditivo de combustible está presente en composiciones de combustible en intervalos con límites inferiores de 1, 3, 5, 10, 50, 100, 150 y 200 ppm y límites superiores de 10.000, 7.500, 5.000 y 2.500 en el que cualquier límite superior puede combinarse con cualquier límite inferior para proporcionar un intervalo para el aditivo de combustible presente en las composiciones de combustible.

En algunas realizaciones, los aditivos detergentes para combustible libres de nitrógeno de la descripción tienen un Mn de al menos aproximadamente 700, 800 o incluso al menos 900 y hasta 5.000, 2.500, 2.000 o incluso hasta 1.500. En otra realización, Mn varía entre 700 hasta 1.200 o 1.300.

Se contempla que los aditivos de la presente descripción pueden formar sales u otros complejos y/o derivados cuando interactúan con otros componentes de las composiciones en las que se usan. Tales formas de estos aditivos también son parte de la presente descripción y se incluyen en la realización descrita en la presente descripción. Algunos de los agentes acilantes succinicos de la presente descripción y los procesos para fabricarlos se describen en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.739.356; 5.777.142; 5.786.490; 5.856.524; 6.020.500; y 6.114.547. Otros métodos para preparar el agente acilante sustituido con hidrocarbilo se pueden encontrar en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.912.213; 5.851.966; y 5.885.944. En algunas realizaciones, los agentes acilantes succinicos de la presente descripción se preparan mediante el proceso térmico y/o el proceso libre de cloro, como se describe en el documento EP0355895.

Aditivos de rendimiento adicionales

Las composiciones de aditivos y las composiciones de combustible de la presente descripción pueden comprender además uno o más aditivos de rendimiento adicionales. Se pueden agregar aditivos de rendimiento adicionales a una composición de combustible dependiendo de varios factores que incluyen el tipo de motor de combustión interna y el tipo de combustible que se utiliza en ese motor, la calidad del combustible y las condiciones de servicio bajo las cuales funciona el motor.

Los aditivos de rendimiento adicionales pueden incluir: un dispersante y/o detergente de combustible adicional, un mejorador de cetano, un colorante y/o marcador de petróleo, un antioxidante, un mejorador de la lubricidad, un inhibidor de la corrosión, un mejorador de flujo en frío, un desactivador de metales, un demulsificador, un agente antiespumante, un agente reductor de arrastre, o combinaciones de los mismos.

Los antioxidantes adecuados incluyen un fenol impedido o derivado del mismo y/o una diarilamina o derivado de la misma. Los aditivos detergentes/dispersantes adecuados incluyen polieteteraminas o detergentes que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a dispersantes de PIB amina, dispersantes de sal cuaternaria y dispersantes de succinimida. Sin embargo, como se indicó anteriormente, en algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente descripción están libres de nitrógeno básico y/o compuestos que contienen nitrógeno amina.

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

Los antiespumantes adecuados también incluyen siliconas orgánicas tales como polidimetilsiloxano, polietilsiloxano, polidietilsiloxano, poliacrilatos y polimetacrilatos, trimetil trifluoro propilmetil siloxano y similares.

Los aditivos adicionales también pueden incluir un biocida; un agente antiestático, un anticongelante, un fluidificante tal como un aceite mineral y/o una poli(alfaolefina) y/o un poliéter, y un mejorador de la combustión tal como un mejorador de octano o cetano.

Los aditivos de rendimiento adicionales también incluyen modificadores de fricción de diéster, diamida, éster-amida y éster-imida preparados haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico (como el ácido tartárico) y/o un ácido tricarboxílico (como el ácido cítrico), con una amina y/o alcohol, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación conocido. 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 de modo que el modificador de fricción en sí mismo tenga cantidades significativas de grupos hidrocarbilo ramificados presentes dentro de su estructura. Los ejemplos de alcoholes ramificados adecuados utilizados para preparar estos modificadores de fricción incluyen 2-etilhexanol, isotridecanol, alcoholes de Guerbet o mezclas de los mismos.

Si bien el beneficio principal de la invención está relacionado con que los aditivos descritos están libres de nitrógeno, pueden seguir usándose, por supuesto, en combinación con aditivos que contienen nitrógeno. En algunas realizaciones, la invención incluye la presencia de aditivos que contienen nitrógeno siempre que el nitrógeno suministrado por dichos

aditivos no elimine el beneficio de la invención. En otras realizaciones, la invención está esencialmente libre de aditivos que contienen nitrógeno, o incluso libres de ellos.

5 Los aditivos de rendimiento adicionales pueden comprender un dispersante que contiene nitrógeno con alto índice de TBN, tal como un dispersante de succinimida, que es el producto de condensación de un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo con una poli(alquilenamina). Los dispersantes de succinimida son muy conocidos en la técnica de la formulación de lubricantes. Dichas moléculas se derivan comúnmente de la reacción de un agente acilante de alqueno con una poliamina, y es posible una amplia variedad de enlaces entre los dos restos incluyendo una estructura de imida simple, así como una variedad de amidas y sales de amonio cuaternario. Los dispersantes de succinimida se describen más completamente en las patentes de los Estados Unidos 4.234.435 y 3.172.892. Dichos materiales también pueden contener enlaces éster o funcionalidad éster.

15 Otra clase de dispersante que contiene nitrógeno son las bases de Mannich. Estos son materiales que se forman por la condensación de un, fenol sustituido con alquilo de alto peso molecular, una alquilenpoliamina y un aldehído como el formaldehído. Dichos materiales se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos 3.634.515.

Otros dispersantes que contienen nitrógeno incluyen aditivos dispersantes poliméricos, que generalmente son polímeros basados en hidrocarburos que contienen funcionalidad polar que contiene nitrógeno para impartir características de dispersión al polímero.

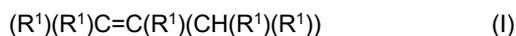
20 Una amina se emplea típicamente en la preparación del dispersante que contiene nitrógeno con alto índice de TBN. Se pueden usar una o más poli(alquilenaminas), y estas pueden comprender una o más poli(etilenaminas) que tienen de 3 a 5 unidades de etileno y de 4 a 6 nitrógenos. Dichos materiales incluyen trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA) y pentaetilenhexamina (PEHA). Tales materiales están típicamente 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, que incluyen varias estructuras cíclicas. La poli(alquilenamina) también puede comprender aminas de peso molecular relativamente más alto conocidas en la industria como residuos de destilación de etileno amina.

30 Los aditivos de rendimiento adicionales pueden comprender una sal cuaternaria que comprende el producto de reacción de: (i) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: (a) el producto de condensación de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante y dicho producto de condensación que tiene además un grupo amino terciario; (b) una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario; y (c) un producto de reacción de Mannich que tiene un grupo amino terciario, dicho producto de reacción de Mannich se prepara a partir de la reacción de un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído y una amina; y (ii) un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario del compuesto (i) en un nitrógeno cuaternario, en el que el agente cuaternizante se selecciona del grupo que consiste en sulfatos de dialquilo, haluros de bencilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; epóxidos de hidrocarbilo en combinación con ácido o mezclas de los mismos.

40 En una realización, la sal cuaternaria comprende el producto de reacción de (i) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: una amina sustituida con polialqueno que tiene al menos un grupo amino terciario y/o un producto de reacción de Mannich que tiene un grupo amino terciario; y (ii) un agente cuaternizante.

45 En otra realización, la sal cuaternaria comprende el producto de reacción de (i) el producto de reacción de un anhídrido succínico y una amina; y (ii) un agente cuaternizante. En tales realizaciones, el anhídrido succínico puede derivarse de poliisobutileno y un anhídrido, en el que el poliisobutileno tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.600. En algunas realizaciones, el anhídrido succínico está libre de cloro.

50 En algunas realizaciones, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo del componente (i)(a) descrito anteriormente es el producto de reacción de un hidrocarburo de cadena larga, generalmente una poliolefina sustituida con un reactivo de ácido carboxílico monoinsaturado tal como (1) ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> monoinsaturado tal como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico; (2) derivados de (1) tales como anhídridos o mono o diésteres derivados de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> de (1); (3) ácido monocarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> monoinsaturado tal como ácido acrílico y ácido metacrílico; o (4) derivados de (3), tales como ésteres derivados de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> de (3) con cualquier compuesto que contiene un enlace olefínico representado por la fórmula general:



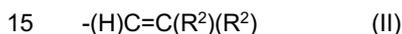
en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

60 Los polímeros de olefinas para la reacción con los ácidos carboxílicos monoinsaturados pueden incluir polímeros que comprenden una cantidad molar mayor de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, por ejemplo, monoolefina C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>. Tales olefinas incluyen etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, octeno-1 o estireno. Los polímeros pueden ser homopolímeros tales como poliisobutileno, así como copolímeros de dos o más de esas olefinas tales como copolímeros de; etileno y propileno; butileno e isobutileno; propileno e isobutileno. Otros copolímeros incluyen aquellos en los que una cantidad molar menor

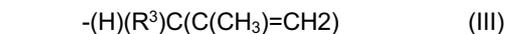
de los monómeros del copolímero, por ejemplo, 1 a 10 % en moles es una diolefina C<sub>4</sub> a C<sub>18</sub>, por ejemplo, un copolímero de isobutileno y butadieno; o un copolímero de etileno, propileno y 1,4-hexadieno.

5 En una realización, al menos un R de la Fórmula (I) se deriva de polibuteno, es decir, polímeros de olefinas C<sub>4</sub>, que incluyen 1-buteno, 2-buteno e isobutileno. Los polímeros C<sub>4</sub> pueden incluir poliisobutileno. En otra realización, al menos un R de la Fórmula (I) se deriva de polímeros de etileno-alfa olefina, que incluyen polímeros de etileno-propileno-dieno. Los copolímeros de etileno-alfa olefina y los terpolímeros de etileno-olefina inferior-dieno se describen en numerosos documentos de patente, que incluyen la publicación de patente europea EP0279863 y las siguientes patentes de los Estados Unidos: 3.598.738; 4.026.809; 4.032.700; 4.137.185; 4.156.061; 4.320.019; 4.357.250; 4.658.078; 4.668.834; 10 4.937.299; 5.324.800.

En otra realización, los enlaces olefínicos de la Fórmula (I) son predominantemente grupos vinilideno, representados por las siguientes fórmulas:



en donde R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo, y en algunas realizaciones ambos grupos R<sup>2</sup> son grupos metilo, y

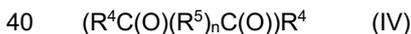


en la que R<sup>3</sup> es un grupo hidrocarbilo.

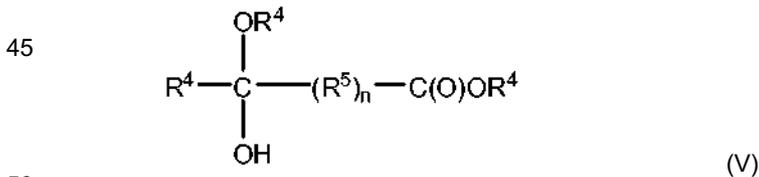
En una realización, el contenido de vinilideno de la Fórmula (I) puede comprender al menos aproximadamente 30 % en moles de grupos vinilideno, al menos aproximadamente 50 % en moles de grupos vinilideno, o al menos aproximadamente 70 % en moles de grupos vinilideno. Dicho material y los métodos para prepararlo se describen en las patentes de Estados Unidos. Nos. 5.071.919; 5.137.978; 5.137.980; 5.286.823, 5.408.018, 6.562.913, 6.683.138, 7.037.999 y las publicaciones de los Estados Unidos Nos. 20040176552A1, 20050137363 y 20060079652A1, dichos productos están disponibles comercialmente por BASF, bajo el nombre comercial GLISSOPAL® y por Texas Petrochemicals LP, bajo el nombre comercial TPC 1105™ y TPC 595™.

30 Los métodos para preparar los agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo a partir de la reacción del reactivo de ácido carboxílico monoinsaturado y el compuesto de la Fórmula (I) son bien conocidos en la técnica y se describen en las siguientes patentes de los Estados Unidos: Nos. 3.361.673 y 3.401.118 para provocar que tenga lugar una reacción térmica "ene"; patentes de los Estados Unidos Nos. 3.087.436; 3.172.892; 3.272.746, 3.215.707; 3.231.587; 3.912.764; 35 4.110.349; 4.234.435; 6.077.909; 6.165.235.

En otra realización, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo puede prepararse a partir de la reacción de al menos un reactivo carboxílico representado por las siguientes fórmulas:



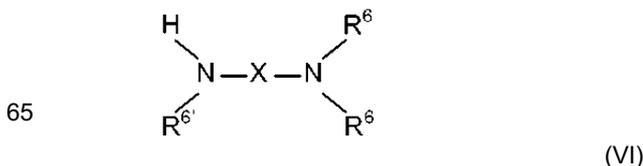
y



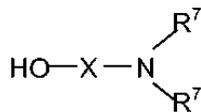
50 en donde cada R<sup>4</sup> es independientemente H o un grupo hidrocarbilo, y cada R<sup>5</sup> es un grupo hidrocarbilo divalente y n es 0 o 1 con cualquier compuesto que contenga un enlace olefínico como se representa por la Fórmula (I). Los compuestos y los procesos para preparar estos compuestos se describen en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.739.356; 5,777,142; 5.786.490; 5.856.524; 6.020.500; y 6.114.547.

55 Otros métodos para preparar el agente acilante sustituido con hidrocarbilo se pueden encontrar en la siguiente referencia, patentes de los Estados Unidos Nos. 5,912,213; 5.851.966; y 5.885.944.

60 El compuesto que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensarse con el agente acilante y que además tiene un grupo amino terciario, puede representarse mediante las siguientes fórmulas:



en la que X es un grupo alquileo que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; y en la que cada R<sup>6</sup> es independientemente un grupo hidrocarbilo, y R<sup>6</sup> puede ser hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.



(VII)

en la que X es un grupo alquileo que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; y en la que cada R<sup>7</sup> es independientemente un grupo hidrocarbilo.

Los ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que además tienen un grupo amino terciario pueden incluir, pero no se limitan a: dimetilaminopropilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetil-aminoetilamina o mezclas de los mismos. Además, pueden usarse los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno, que pueden alquilarse para contener un grupo amino terciario. Los ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante después de ser alquilados para tener un grupo amino terciario pueden incluir, pero no se limitan a: etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, las butilendiaminas isoméricas, pentanodiaminas, hexanodiaminas, heptanodiaminas, dietilentriamina, dipropilentriamina, dibutilentriamina, triilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina, hexametilentetramina y bis(hexametileno) triamina, los diaminobencenos, las diaminopiridinas o mezclas de los mismos.

Los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que además tienen un grupo amino terciario pueden incluir compuestos heterocíclicos sustituidos con aminoalquilo tales como 1-(3-aminopropil)imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina, 3'3'-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Otro tipo de compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que tienen un grupo amino terciario incluyen alcanolaminas que incluyen pero no se limitan a trietanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris (hidroxietil)amina, o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de sal de amonio cuaternario y métodos para preparar la misma se describen en las siguientes patentes, US 4.253.980, US 3.778.371, US 4.171.959, US 4.326.973, US 4.338.206 y US 5.254.138.

Los aditivos de rendimiento adicionales se pueden agregar directamente al aditivo y/o a las composiciones de combustible de la presente descripción, pero generalmente se mezclan con el aditivo de combustible para formar una composición de aditivo, o concentrado, que luego se mezcla con el combustible para dar como resultado una composición de combustible. Las composiciones de aditivos concentradas se describen con más detalle anteriormente.

En algunas realizaciones, estos aditivos de rendimiento adicionales descritos anteriormente pueden ser la causa y/o un factor contribuyente a la propensión de un combustible para la captación de metales oxidativos en las composiciones de combustible en las que se usan. En otras realizaciones, los aditivos descritos anteriormente pueden no tener impacto en las propiedades de captación de metales de la composición de combustible en la que se usan. En cualquier caso, los usos de la presente invención pueden contrarrestar el efecto potencial de estos aditivos y reducir la tendencia de las composiciones de combustible para la captación de metales, ya sea que esa tendencia sea causada, exacerbada o no cambie significativamente por los aditivos de rendimiento adicionales descritos anteriormente.

Como se usa en la presente descripción, 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 hidrocarbonado. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes de hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueno), sustituyentes alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalqueno) y sustituyentes aromáticos, alifáticos y aromáticos sustituidos con alicíclico, así como sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo); sustituyentes de hidrocarburos 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), hidroxi, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi); hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes que, si bien tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen otro elemento en un anillo o cadena compuesto de otra manera por 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, preferentemente no más de un sustituyente no hidrocarburo 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, de modo 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. Además, los agentes acilantes y/o los aditivos de hidrocarburos sustituidos de la presente descripción pueden formar sales u otros complejos y/o derivados, cuando interactúan con otros componentes de las composiciones en las que se usan. Los productos formados de ese modo, incluidos los productos formados al emplear la composición de la presente descripción en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de descripción fácil. Sin embargo, todas esas modificaciones y productos de reacción están incluidos dentro del alcance de la presente invención; la presente descripción abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

## EJEMPLOS

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen las realizaciones particularmente ventajosas. Si bien los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no están destinados a limitarla.

Conjunto de ejemplos 1 (para referencia)

Un conjunto de ejemplos se prepara y se prueba en la prueba de coquefacción de boquilla XUD9. La prueba utiliza un motor Peugeot XUD 9 de 1,9 L y 4 cilindros que funciona a 3.000 RPM bajo una carga de 58 Nm durante 6 horas. Al comienzo de la prueba, las nuevas boquillas se direccionan con el aire y las mediciones se toman en puntos de elevación de 0,1 mm. Las boquillas se vuelven a ensamblar en el motor, que luego se calienta para probar las condiciones y luego funciona durante 6 horas. Las boquillas se vuelven a direccionar y se comparan con el caudal inicial. Si bien no hay un límite de aprobación/fallo especificado, un resultado del 15 % del flujo del inyector restante en la medición de 0,1 mm generalmente se considera un resultado mínimo de aprobación.

Cada ejemplo en el Conjunto de ejemplos 1 se ejecuta en un combustible diésel convencional libre de azufre. La formulación de los ejemplos y los resultados obtenidos se resumen en la tabla a continuación:

*Tabla 1 - Conjunto de ejemplos 1, Resultados XUD9*

Ejemplo	Aditivo	Tasa de tratamiento	Flujo restante
1-A	Ninguna	0	22 %
1-B	Detergente que contiene nitrógeno <sup>1</sup>	39 ppm	29 %
1-C	Detergente libre de nitrógeno <sup>2</sup>	128 ppm	32 %

*1 - El detergente que contiene nitrógeno es un dispersante de succinimida derivado de poliisobutileno de peso molecular promedio en número (Mn) de 1000.*

*2 - El detergente libre de nitrógeno es un ácido de poliiolefina derivado de poliisobutileno de peso molecular promedio en número (Mn) de 1000 y un ácido dicarboxílico.*

Los resultados en el Conjunto de ejemplos 1 muestran que los detergentes libres de nitrógeno descritos anteriormente, y los métodos de uso de los mismos, proporcionan cierto nivel de detergencia en los motores de inyección de puerto como el XUD9, como lo demuestra los resultados de mayor porcentaje de flujo restante en la prueba del motor XUD9. Específicamente, el detergente libre de nitrógeno proporciona detergencia en comparación con el combustible base sin aditivo. Además, el detergente libre de nitrógeno proporciona al menos una detergencia comparable en comparación con un detergente que contiene nitrógeno correspondiente, aunque a una tasa de tratamiento más alta. Estos resultados son inesperados dado que los aditivos que contienen nitrógeno generalmente se consideran un requisito para la detergencia del combustible.

Conjunto de ejemplos 2

Se prepara y prueba un conjunto de ejemplos en la prueba de ensuciamiento del inyector de combustible diésel CEC DW10, designada SG-F-098. La prueba utiliza un motor de riel común turboalimentado de inyección directa Peugeot DW10 de 2,0 L y 4 cilindros. El procedimiento de prueba incluye un período de adaptación de 16 horas para los nuevos inyectores, seguido de un período de ejecución cíclica de 8 horas y luego un período de remojo de 4 horas, con esta secuencia repetida durante 32 horas de tiempo de ejecución. La prueba informa la pérdida de potencia del motor después de 32 horas de tiempo de funcionamiento del motor. Los valores más bajos de pérdida del motor indican niveles más bajos de ensuciamiento del inyector. Los niveles más bajos de ensuciamiento del inyector indican una mejor detergencia. Los Ejemplos 2-A, 2-B y 2-C se ejecutan en un combustible diésel libre de azufre. También se agrega una pequeña cantidad de zinc (2 ppm) a cada muestra. Los Ejemplos 2-D y 2-E se ejecutan en una mezcla 90:10 de combustible diésel usado en los Ejemplos 2-A, 2-B y 2-C con biodiesel adicional. No se agrega zinc a estos ejemplos. La formulación de los ejemplos y los resultados obtenidos se resumen en la tabla a continuación:

Tabla 2 - Conjunto de ejemplos 2, Resultados DW10

Ejemplo	Aditivo	Tasa de tratamiento	Pérdida de potencia a las 32 h
2-A	Ninguna	0	-10,22
2-B	Detergente libre de nitrógeno <sup>1</sup>	61 ppm	-0,89
2-C	Detergente que contiene nitrógeno <sup>2</sup>	62 ppm	-7,04
2-D	Ninguna	0	-6,61
2-E	Detergente libre de nitrógeno <sup>1</sup>	68 ppm	0,51

1 - El detergente libre de nitrógeno es un ácido de poliolefina derivado de poliisobutileno de peso molecular promedio en número (Mn) de 1000 y un ácido dicarboxílico.

2 - El detergente que contiene nitrógeno es un dispersante de succinimida derivado de poliisobutileno de peso molecular promedio en número (Mn) de 1000.

Los resultados en el Conjunto de ejemplos 2 muestran que los detergentes libres de nitrógeno descritos anteriormente, y los métodos de uso de los mismos, proporcionan una detergencia significativa en motores de inyección directa demostrada por la pérdida de potencia reducida observada en la prueba del motor DW10. Específicamente, el detergente libre de nitrógeno proporciona una detergencia significativamente mejorada en comparación con el combustible base sin aditivo, así como el combustible con aditivo con un detergente que contiene nitrógeno correspondiente, incluso a la misma tasa de tratamiento. Además, el beneficio también se observa en los Ejemplos 2-E en un combustible con mayor contenido de biodiésel. Estos resultados son inesperados dado que los aditivos que contienen nitrógeno generalmente se consideran un requisito para la detergencia del combustible y la mejora significativa que proporciona el aditivo libre de nitrógeno.

A menos que se indique lo contrario, todos los valores porcentuales y los valores en ppm en la presente descripción son valores porcentuales en peso y/o se calculan sobre una base en peso. A menos que se indique de otra manera, cada producto químico o composición a que se hace referencia en la presente descripción debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta con la exclusión de cualquier solvente o diluyente, que habitualmente puede estar presente en el material comercial, a menos que se indique de otra manera. Debe entenderse que los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y relación establecidos en la presente descripción pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Como se usa en la presente descripción, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de un aditivo para proporcionar una mejor detergencia en el sistema de combustible de un motor diésel de inyección directa en el que:  
5 el aditivo es un aditivo libre de nitrógeno que comprende un agente acilante sustituido con hidrocarbilo con funcionalidad diácida,  
en el que el aditivo se agrega a una composición de combustible y dicha composición de combustible se suministra a un motor de combustión interna;  
10 en el que el motor funciona con una presión del inyector de combustible mayor que 35 MPa,  
en el que el grupo hidrocarbilo del agente acilante sustituido comprende un grupo poliisobutileno que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 2.000.
2. El uso de la reivindicación 1, en el que el aditivo libre de nitrógeno está presente en la composición de combustible de 1 a 10.000 ppm sobre una base en peso:peso.  
15
3. El uso de la reivindicación 1 en el que el aditivo libre de nitrógeno está presente en la composición de combustible de 50 a 2.500 ppm sobre una base en peso:peso.
4. El uso de la reivindicación 1 en el que el poliisobutileno tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 20 1.200.
5. El uso de cualquier reivindicación precedente en el que la composición de combustible comprende además menos de 1.000 ppm de cualquier aditivo detergente para combustible que contenga nitrógeno básico y/o nitrógeno de 25 amina.
6. El uso de cualquier reivindicación precedente en el que la composición de combustible está libre de dispersantes y/o detergentes que contienen nitrógeno.
7. El uso de cualquier reivindicación precedente en el que la composición de combustible no contiene otros 30 dispersantes y/o detergentes de combustible distintos de dicho agente acilante sustituido con hidrocarbilo con funcionalidad diácida.
8. El uso de cualquier reivindicación precedente en el que la composición de combustible comprende combustible diésel, biodiesel o combinaciones de los mismos.