

(11) Número de Publicação: **PT 890632 E**

(51) Classificação Internacional:
C10L 1/14 (2007.10) **C10L 10/04** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **1996.02.02**

(30) Prioridade(s): **1995.02.02 GB 9502041**

(43) Data de publicação do pedido: **1999.01.13**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.03.31**
080/2010

(73) Titular(es):

INFINEUM USA L.P.

1900 EAST LINDEN AVENUE LINDEN, NJ 07036
US

(72) Inventor(es):

BRID DILWORTH

GB

RINALDO CAPPROTTI

GB

(74) Mandatário:

MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA

RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES DE ÓLEO COMBUSTÍVEL E ADITIVOS**

(57) Resumo:

RESUMO

"COMPOSIÇÕES DE ÓLEO COMBUSTÍVEL E ADITIVOS"

Uma composição de aditivo compreendendo:

- (a) um dispersante isento de cinzas compreendendo um composto de azoto acilado; e
- (b) um ácido carboxílico, ou um éster do ácido carboxílico e um álcool em que o ácido tem desde 2 até 50 átomos de carbono e o álcool tem um ou mais átomos de carbono

proporciona uma melhoria na lubricidade dos óleos combustíveis e apresenta solubilidade melhorada no óleo combustível.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÕES DE ÓLEO COMBUSTÍVEL E ADITIVOS"

Esta aplicação é uma divisão do pedido de patente Europeia no. 96 903 973.4.

Esta invenção relaciona-se com o uso de aditivos para melhorar a lubricidade de óleos combustíveis tais como óleo combustível diesel. As composições de óleo combustível diesel incluindo os aditivos apresentam lubricidade melhorada e reduzido desgaste de motor.

As preocupações relativamente ao ambiente têm resultado em movimentações para reduzir significativamente os componentes nocivos nas emissões quando os óleos combustíveis são queimados, particularmente em motores tais como motores a diesel. Estão a ser feitas tentativas, por exemplo, para minimizar as emissões de dióxido de enxofre resultantes da combustão de óleos combustíveis. Como consequência estão a ser feitas tentativas para minimizar o conteúdo em enxofre dos óleos combustíveis diesel. Embora os óleos combustíveis diesel típicos tenham no passado contido 1% em peso ou mais de enxofre (expresso em enxofre elementar) actualmente é considerado desejável reduzir o nível, preferencialmente para 0,05% em peso e, vantajosamente, para menos que 0,01% em peso.

A refinação adicional de óleos combustíveis, necessária para atingir estes níveis baixos de enxofre, resulta frequentemente em reduções no nível de outros componentes polares. Para além disso, os processos de refinação podem reduzir o nível de compostos polinuclearomáticos presentes nesses óleos combustíveis.

Reduzir o nível de um ou mais dos componentes de enxofre, polinucleararomáticos ou polares do óleo combustível diesel pode reduzir a capacidade do óleo para lubrificar o sistema de injeção do motor de modo que, por exemplo, a bomba de injeção de combustível do motor falha relativamente cedo na vida do motor. A falha pode ocorrer em sistemas de injeção de combustível de alta pressão tal como distribuidores rotativos de alta pressão, bombas em linha e injectores.

O problema da fraca lubricidade em óleos combustíveis é provável que seja exacerbado pelos futuros desenvolvimentos de motores com vista a reduzir adicionalmente as emissões, que terão mais exigências de requisitos de lubricidade que os motores actuais. Por exemplo, prevê-se que o advento de injectores de unidade de alta pressão aumente os requisitos de lubricidade do óleo combustível e consequentemente a procura de aditivos de lubricidade.

As preocupações ambientais encorajam também a redução de componentes de alta ebulição dos óleos combustíveis. Enquanto que óleos combustíveis de destilado médio têm tipicamente um ponto de destilação 95% de até 380°C ou mesmo mais, as acções para reduzir este ponto até 360°C ou mesmo 350°C ou inferior estão a ganhar ímpeto.

Esta redução do ponto de destilação 95% tem como resultado limitar ou excluir a presença de alguns n-alcanos pesados de ocorrência natural dos óleos combustíveis.

Baixar ambos os níveis de compostos polinucleararomáticos e alguns n-alcanos pesados pode alterar as propriedades

físicas dos óleos combustíveis resultantes. Verificou-se agora que aditivos de lubricidade até agora usados na técnica e particularmente aqueles que são ésteres são fracamente solúveis nesses óleos combustíveis, particularmente a baixas temperaturas, conduzindo à precipitação parcial destes aditivos. Como resultado, os aditivos de lubricidade podem não atingir os seus locais de actuação pretendidos mais adiante no sistema de combustível.

Para além disso, há uma necessidade continuada de aditivos com desempenho de lubricidade melhorado.

Verificou-se agora que a lubricidade de óleos combustíveis, especialmente óleos combustíveis com baixo enxofre, e baixo ponto de destilação 95% pode ser melhorada através do uso de uma composição aditiva que apresenta também solubilidade melhorada no óleo combustível.

A GB 1,310,847 divulga aditivos para limpeza dos sistemas de combustível de motores que queimam combustível líquido e outros dispositivos de queima de combustível, o aditivo compreendendo um dispersante que pode ser um composto de azoto acilado, e um composto oxi que pode ser um éster de um glicol, poliglicol, monoéter de glicol e monoéter de poliglicol com um ácido mono carboxílico contendo até vinte átomos de carbono.

A WO-A-92/02601 divulga aditivos de controlo de depósito para combustíveis que compreendem um polímero ou copolímero de um hidrocarboneto olefínico, um poliéter, uma polialquenil succinimida N-substituída de uma poliamina e um poliol éster com base em neopentil glicol,

pentaeritritol ou trimetilol propano com os ácidos monocarboxílicos correspondentes, um oligómero éster, ou um polímero éster com base no ácido dicarboxílico, poliol e monoálcool. O polímero olefínico, poliéter e éster formam um fluído transportador para a succinimida.

A EP-A-0 526 129 divulga aditivos de combustíveis para controlar o aumento da necessidade de octano, que compreendem uma poli- α -olefina não tratada com hidrogénio e o produto da reacção de uma poliamina e um agente de acilação succínico substituído com hidrocarbilo acíclico, e pode também compreender opcionalmente um inibidor de corrosão (E) o qual pode ser a metade éster de um poliglicol e um alquenil succínico tendo 8 até 24 átomos de carbono no grupo alquenilo.

A invenção fornece o uso de acordo com a reivindicação 1.

Embora não se pretenda estar limitado por nenhuma teoria, acredita-se que quando o aditivo é incluído no óleo combustível para uso num motor de combustão interna de ignição por compressão, ele é capaz de formar camadas mono- ou multi-moleculares pelo menos parciais de uma composição lubrificante nas superfícies do sistema de injeção, particularmente da bomba de injeção, que estão em contacto móvel umas com as outras, a composição sendo de modo a dar lugar, quando comparada com uma composição sem o aditivo, a uma ou mais reduções no desgaste, uma redução na fricção, ou um aumento na resistência eléctrica de contacto em qualquer teste em que dois ou mais corpos carregados estão em movimento relativo sob condições de lubricidade não hidrodinâmicas.

Uma grande vantagem da composição de aditivo da invenção é aumentar grandemente a lubricidade dos óleos combustíveis contendo menos de 0,05 % em peso de enxofre e tendo um ponto de destilação 95% não superior a 350°C. A combinação de (a) e (b) pode fornecer melhorias inesperadas no desempenho da lubricidade. A composição de aditivo da invenção tem também boa solubilidade em óleos combustíveis, particularmente a baixas temperaturas. Enquanto que as dificuldades podem surgir no transporte de óleos combustíveis através de tubos e bombas devido à precipitação de aditivos com o subsequente bloqueio das linhas, grelhas e filtros de combustível, a combinação de componentes na composição de aditivo da presente invenção fornece uma combinação reciprocamente compatível e solúvel no óleo combustível. A composição de óleo combustível da presente invenção apresenta um alto grau de homogeneidade e ausência de materiais sólidos ou semi-sólidos em suspensão conforme avaliado por uma alta filtrabilidade, particularmente a baixas temperaturas.

O Óleo Combustível

O óleo combustível é um óleo combustível diesel. Uma especificação preferida para um óleo combustível diesel para uso na presente invenção inclui um ponto de inflamação mínimo de 38°C.

O conteúdo em enxofre do óleo combustível é 0,05% em peso ou menos, preferencialmente 0,03% por exemplo 0,01% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,005% em peso ou menos, e o mais preferencialmente 0,001% em peso ou menos com base no peso do óleo combustível. A técnica descreve métodos para reduzir o conteúdo em enxofre de combustíveis

hidrocarbonetos de destilado médio, tais métodos incluindo extracção de solventes, tratamento com ácido sulfúrico, e hidrodessulfurização.

O óleo combustível tem também um ponto de destilação 95% não superior a 350°C, preferencialmente não superior a 340°C e mais preferencialmente, não superior a 330°C, conforme medido por ASTM-D86.

Óleos combustíveis preferidos têm um número de cetano de pelo menos 50. O óleo combustível pode ter um número de cetano de pelo menos 50 antes da adição de qualquer melhorador de cetano ou o número de cetano do combustível pode ser elevado até pelo menos 50 pela adição de um melhorador de cetano.

Mais preferencialmente, o número de cetano do óleo combustível é pelo menos 52.

A Composição de Aditivo

- (a) O componente (a) da composição de aditivo é um dispersante isento de cinza compreendendo um composto de azoto acilado, tendo preferencialmente um substituinte hidrocarbilo de pelo menos 10 átomos de carbono alifáticos, feitos reagindo um agente de acilação de ácido carboxílico com pelo menos um composto amina contendo pelo menos um grupo -NH-, o referido agente de acilação estando ligado ao referido composto amina através de uma ligação amónio aciloxi, amidina, amida ou imida.

Vários compostos acilados, contendo azoto tendo um substituinte hidrocarbilo de pelo menos 10 átomos de carbono são feitos fazendo reagir um agente de acilação de ácido carboxílico, por exemplo um anidrido ou éster, com um composto amina são conhecidos dos especialistas na técnica. Nessas composições, o agente de acilação está ligado ao composto amina através de uma ligação amónio aciloxi, amidina, amida ou imida. O substituinte hidrocarbilo de 10 átomos de carbono pode ser encontrado ou na porção da molécula derivada do agente de acilação de ácido carboxílico, ou na porção derivada do composto amina, ou em ambas. Preferencialmente, no entanto, encontra-se na porção do agente de acilação. O agente de acilação pode variar desde ácido fórmico e seus derivados de acilação até agentes de acilação tendo substituintes hidrocarbilo de elevado peso molecular de até 5000, 10000 ou 20000 átomos de carbono. Os compostos amina podem variar desde a própria amónia até aminas tendo substituintes hidrocarbilo com até cerca de 30 átomos de carbono.

Uma classe preferida de compostos amina acilados são aqueles feitos por reacção de um agente de acilação tendo um substituinte hidrocarbilo de pelo menos 10 átomos de carbono e um composto de azoto caracterizado pela presença de pelo menos um grupo -NH-. Tipicamente, o agente de acilação será um ácido mono- ou policarboxílico (ou um seu equivalente reactivo) tal como um ácido succínico ou propiónico substituído e o composto amina será uma poliamina ou mistura de poliaminas, mais tipicamente, uma mistura de etileno poliaminas. A amina pode também ser uma poliamina

hidroxialquil-substituída. Preferencialmente, o substituinte hidrocarbilo nesses agentes de acilação tem em média pelo menos cerca de 30 ou 50 e até cerca de 400 átomos de carbono.

Ilustrativo de grupos substituintes hidrocarbilo contendo pelo menos 10 átomos de carbono são n-decilo, n-dodecilo, tetrapropenilo, n-octadecilo, oleílo, clorooctadecilo, tricontanilo, etc. Geralmente, os substituintes hidrocarbilo são feitos a partir de homo- ou interpolímeros (e.g. copolímeros, terpolímeros) de mono- e di-olefinas tendo 2 até 10 átomos de carbono, tais como etileno, propileno, buteno-1, isobuteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Tipicamente, estas olefinas são 1-monoolefinas. Este substituinte pode também ser derivado de análogos halogenados (e.g. clorinados ou brominados) desses homo- ou interpolímeros. O substituinte pode, no entanto, ser feito a partir de outras fontes tais como alcenos monoméricos de elevado peso molecular (e.g. 1-tetra-conteno) e análogos clorinados e seus análogos hidroclorinados, frações de petróleo alifático, particularmente ceras de parafina e análogos fendidos e clorinados e seus análogos hidroclorinados, óleos brancos, alcenos sintéticos tais como os produzidos pelo processo de Ziegler-Natta (e.g. gorduras de poli(etileno)) e outras fontes conhecidas dos especialistas na técnica. Qualquer insaturação no substituinte pode ser reduzida ou eliminada por hidrogenação de acordo com procedimentos conhecidos na técnica.

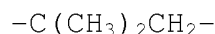
O termo hidrocarbilo significa um grupo tendo um átomo de carbono directamente ligado ao restante da molécula e que tem um carácter predominantemente de hidrocarboneto alifático. Portanto, os substituintes hidrocarbilo podem conter até um grupo não-hidrocarbilo por cada 10 átomos de carbono desde que este grupo não-hidrocarbilo não altere significativamente o carácter predominantemente de hidrocarboneto alifático do grupo. Aqueles especialistas na técnica conhecem esses grupos, que incluem, por exemplo, hidroxilo, halo (especialmente cloro e flúor), alcóxido, alquil mercapto, alquil sulfoxi, etc. Normalmente, porém, os substituintes hidrocarbilo são puramente hidrocarbonetos alifáticos no carácter e não contêm esses grupos.

Os substituintes hidrocarbilo são predominantemente saturados. Os substituintes hidrocarbilo são também predominantemente alifáticos em natureza, ou seja, contêm não mais que um grupo da porção não-alifática (cicloalquilo, cicloalqueno ou aromático) de 6 ou menos átomos de carbono para cada 10 átomos de carbono no substituinte. Normalmente, porém, os substituintes contêm não mais que um desses grupos não-alifáticos por cada 50 átomos de carbono, e em muitos casos, não contêm de todo esses grupos não-alifáticos; ou seja, os substituintes tipicamente são puramente alifáticos. Tipicamente, estes substituintes puramente alifáticos são grupos alquilo ou alqueno.

Exemplos específicos de substituintes hidrocarbilo predominantemente saturados que contêm uma média de mais de 30 átomos de carbono são os seguintes: uma

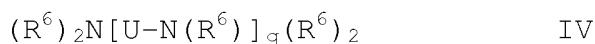
mistura de grupos poli(etileno/propileno) de cerca de 35 até cerca de 70 átomos de carbono; uma mistura de grupos poli (propileno/1-hexeno) de cerca de 80 até cerca de 150 átomos de carbono; uma mistura de grupos poli(isobuteno) tendo uma média de 50 até 75 átomos de carbono; uma mistura de grupos poli(1-buteno) tendo uma média de 50-75 átomos de carbono.

Uma fonte preferida dos substituintes são os poli(isobuteno)s obtidos por polimerização de um fluxo de refinaria C4 tendo um conteúdo em buteno de 35 até 75 por cento em peso e conteúdo em isobuteno de 30 até 60 por cento em peso na presença de um catalisador ácido de Lewis tal como tricloreto de alumínio ou trifluoreto de boro. Estes polibutenos contêm predominantemente unidades de repetição de monómeros da configuração



Exemplos de compostos amina úteis no fabrico destes compostos acilados são os seguintes:

(1) polialquileno poliaminas de fórmula geral IV



em que cada R^6 representa independentemente um átomo de hidrogénio, um grupo hidrocarbilo ou um grupo hidrocarbilo hidroxí-substituído contendo até cerca de 30 átomos de carbono, sob condição de que pelo menos um R^6 representa um átomo de hidrogénio, q representa um número inteiro que

varia desde 1 até 10 e U representa um grupo C_{1-18} alquilenos.

- (2) poliaminas heterocíclico-substituídas incluindo poliaminas hidroxialquil-substituídas em que as poliaminas são descritas acima e o substituinte heterocíclico é por exemplo uma piperazina, uma imidazolina, uma pirimidina, ou uma morfolina; e
- (3) poliaminas aromáticas de fórmula geral V



em que Ar representa um núcleo aromático de 6 até cerca de 20 átomos de carbono, cada R^6 é como aqui definido acima e y representa um número desde 2 até cerca de 8.

Exemplos específicos das poliaminas de polialquilenos (1) são etileno diamina, tetra(etileno)pentamina, tri-(trimetileno)tetramina, e 1,2-propileno diamina. Exemplos específicos de poliaminas hidroxialquil-substituídas incluem N-(2-hidroxietil)etileno diamina, N,N¹-bis-(2-hidroxietil) etileno diamina, N-(3-hidroxibutil) tetrametileno diamina, etc. Exemplos específicos de poliaminas heterocíclico-substituídas (2) são N-2-aminoetil piperazina, N-2 e N-3 amino propil morfolina, N-3-(dimetil amino) propil piperazina, 2-heptil-3-(2-aminopropil) imidazolina, 1,4-bis (2-aminoetil) piperazina, 1-(2-hidroxietil) piperazina, e 2-heptadecil-1-(2-hidroxietil)-imidazolina. etc. Exemplos específicos de poliaminas aromáticas (3) são as várias fenileno diaminas isoméricas, as várias naftaleno diaminas isoméricas, etc.

Muitas patentes têm descrito compostos de azoto acilados úteis incluindo as patentes US 3 172 892; 3 219 666; 3 272 746; 3 310 492; 3 341 542; 3 444 170; 3 455 831; 3 455 832; 3 576 743; 3 630 904; 3 632 511; 3 804 763 e 4 234 435, e incluindo os pedidos de patentes Europeias EP 0 336 664 e EP 0 263 703. Um composto típico e preferido desta classe é o feito reagindo um agente de acilação de anidrido succínico poli(isobutileno)-substituído (e.g. anidrido, ácido, éster. etc) em que o substituinte poli(isobuteno) tem entre cerca de 50 até cerca de 400 átomos de carbono com uma mistura de etileno poliaminas tendo 3 até cerca de 7 átomos de azoto amina por etileno poliamina e cerca de 1 até cerca de 6 grupos etileno. Dada a vasta divulgação deste tipo de composto amina acilado, não é necessária mais discussão aqui quanto à sua natureza e ao seu método de preparação. As patentes US acima referidas são utilizadas para a sua divulgação dos compostos amina acilados e dos seus métodos de preparação.

Outro tipo de composto de azoto acilado que pertence a esta classe é o feito reagindo as alquilenos aminas acima descritas com os anidridos ou ácidos succínicos substituídos acima descritos e ácidos alifáticos mono-carboxílicos tendo desde 2 até cerca de 22 átomos de carbono. Nestes tipos de compostos de azoto acilados, a proporção de moles de ácido succínico em relação ao ácido mono-carboxílico varia desde cerca de 1:0,1 até cerca de 1:1. Ácidos mono-carboxílicos típicos são o ácido fórmico, ácido acético, ácido dodecanóico, ácido butanóico, ácido oleico, ácido esteárico, a mistura comercial de isómeros do ácido esteárico conhecida como ácido isostérico, ácido

tolil, etc. Tais materiais são descritos mais integralmente nas patentes US 3 216 936 e 3 250 715.

Ainda outro tipo de composto de azoto acilado útil como agente compatibilizante é o produto de reacção de um ácido monocarboxílico gordo de cerca de 12-30 átomos de carbono e as alquilenos amins acima descritas, tipicamente, etileno, propileno ou trimetileno poliaminas contendo 2 até 8 grupos amina e misturas destas. Os ácidos mono-carboxílicos gordos são geralmente misturas de ácidos carboxílicos gordos de cadeia linear ou ramificada contendo 12-30 átomos de carbono. Um tipo de composto de azoto acilado amplamente usado é feito reagindo as alquilenos poliaminas acima descritas com uma mistura de ácidos gordos tendo desde 5 até cerca de 30 por cento de moles de ácido de cadeia linear e cerca de 70 até cerca de 95 por cento de moles de ácidos gordos de cadeia ramificada. Entre as misturas comercialmente disponíveis estão aquelas amplamente conhecidas no negócio como ácido isosteárico. Estas misturas são produzidas como subproduto da dimerização de ácidos gordos insaturados conforme descrito nas patentes US 2 812 342 e 3 260 671.

Os ácidos gordos de cadeia ramificada podem também incluir aqueles em que a ramificação não é alquilo em natureza, tal como encontrado no ácido fenil e ciclohexil esteárico e os ácidos clorosteáricos. Produtos de ácido carboxílico gordo de cadeia ramificada/alquilenos poliamina têm sido extensivamente descritos na técnica. Ver por exemplo, as patentes US 3 110 673; 3 251 853; 3 326 801; 3 337 459; 3 405 064; 3 429 674; 3 468 639; 3 857 791. Estas patentes são utilizadas para a sua divulgação dos condensados ácido gordo-poliamina para o seu uso em formulações oleaginosas.

Os compostos de azoto acilados preferidos são aqueles feitos reagindo um agente de acilação de anidrido succínico poli(isobuteno) substituído com misturas de etileno poliaminas como aqui descrito anteriormente

- (b) Componente (b) da composição de aditivo é um ácido carboxílico (i)

Este ácido será agora discutido em mais pormenor como segue.

(i) Ácido

O ácido é um ácido policarboxílico tal como ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados ou insaturados, de cadeia linear ou ramificada sendo preferidos. Por exemplo, o ácido pode ser generalizado na fórmula



em que x representa um número inteiro e é mais de 1 tal como 2 até 4, e R^1 representa um grupo hidrocarbilo tendo desde 2 até 50 átomos de carbono e o qual é polivalente correspondendo à válvula de x, sendo os grupos -COOH opcionalmente substituídos em diferentes átomos de carbono uns dos outros.

'Hidrocarbilo' tem o mesmo significado dado acima para o componente (a).

Quando o ácido é policarboxílico, tendo por exemplo desde 2 até 4 grupos carboxi, o seu grupo hidrocarbilo

é preferencialmente um polimetileno substituído ou não substituído e pode ter 10 até 40 átomos de carbono, por exemplo 32 até 36 átomos de carbono. O ácido policarboxílico pode ser um diácido, por exemplo um ácido dimérico formado por dimerização de ácidos gordos insaturados tais como ácido linoleico ou oleico, ou misturas destes.

A proporção do componente (a):componente (b), calculada numa base peso:peso é na gama de 1:2 até 2:1.

A Composição de Aditivo

A composição de aditivo pode ser incorporada num concentrado num solvente adequado. Concentrados são convenientes como um meio para incorporar os aditivos em óleo combustível em bruto. A incorporação pode ser por métodos conhecidos na técnica. O concentrado contém preferencialmente desde 3 até 75 % em peso, mais preferencialmente 3 até 60 % em peso, o mais preferencialmente 10 até 50 % em peso do aditivo preferencialmente em solução. Exemplos de líquidos transportadores são solventes orgânicos incluindo solventes hidrocarbonetos, for exemplo fracções de petróleo tais como nafta, queroseno, diesel e óleo de aquecimento, hidrocarbonetos aromáticos tais como fracções aromáticas, e.g. aquelas vendidas sob o nome comercial 'SOLVESSO'; hidrocarbonetos parafínicos tais como hexano e pentano e isoparafinas; álcoois; ésteres, e misturas de um ou mais dos acima. O líquido transportador deve, portanto, ser seleccionado considerando a sua compatibilidade com o aditivo e com o óleo combustível.

A composição de aditivo pode ser incorporada em óleo em bruto através de outros métodos tais como aqueles conhecidos na técnica. Os componentes (a) e (b) da composição de aditivo da invenção podem ser incorporados no óleo em bruto ao mesmo tempo ou em alturas diferentes, para formar as composições de óleo combustível.

O Uso

A composição de aditivo é usada para melhorar o desempenho de lubricidade dos óleos combustíveis diesel contendo não mais que 0,05% de enxofre.

Taxas de tratamento

A concentração da composição de aditivo no óleo combustível pode, por exemplo, ser na gama de 10 até 5.000 ppm de aditivo (componente activo) em peso por peso de óleo combustível, por exemplo 30 até 5.000 ppm tal como 100 até 2000 ppm (componente activo) em peso por peso de combustível, preferencialmente 150 até 500 ppm, mais preferencialmente 200 até 400 ppm.

Quando a composição de aditivo está na forma de um concentrado aditivo os componentes vão estar presentes em combinação em quantidades que se verificou serem mutuamente eficazes a partir de medições do seu desempenho em combustíveis.

Os métodos de avaliação dos benefícios obtidos com a presença da composição de aditivo no óleo combustível serão agora descritos.

Conforme foi dito, acredita-se que a composição de aditivo é capaz de formar pelo menos camadas parciais de uma composição lubrificante em certas superfícies do motor. Isto significa que a camada formada não é necessariamente completa na superfície de contacto. A formação de tais camadas e a extensão da sua cobertura de uma superfície de contacto pode ser demonstrada, por exemplo, medindo a resistência eléctrica de contacto ou a capacitância eléctrica.

Como um exemplo de um teste que pode ser usado para demonstrar uma ou mais reduções no desgaste, uma redução na fricção ou um aumento na resistência eléctrica de contacto de acordo com esta invenção é o teste de High Reciprocating Rig.

O teste de High Frequency Reciprocating Rig (ou HFRR) descrito em D. Wei e H. Spikes, *Wear*, Vol. 111, No. 2, p.217, 1986; e R. Caprotti, C. Bovington, W. Fowler e M. Taylor, SAE paper 922183; SAE fuels and lubes, meeting Oct. 1992; San Francisco, USA.

A extensão na qual a composição de aditivo permanece em solução no óleo combustível a baixas temperaturas ou em que pelo menos não forma uma fase separada que pode causar bloqueio das linhas ou filtros de óleo combustível pode ser medida usando um teste de filtrabilidade conhecido. Por exemplo, um método para medir a filtrabilidade das composições de óleo combustível a temperaturas acima do seu ponto de nuvem é descrito no Padrão do "Institute of Petroleum's" designado "IP 387/190" e intitulado "Determination of filter blocking tendency of gas oils and distillate diesel fuels". Em resumo, uma amostra da

composição de óleo combustível a ser testada é passada, a uma taxa de fluxo constante, através de um meio filtrante de fibra de vidro; a queda de pressão através do filtro é monitorizada, e é medido o volume de óleo combustível que passa o meio filtrante, dentro dos limites de uma queda de pressão estabelecida. A tendência de bloqueio de filtros de uma composição combustível pode ser descrita como a queda de pressão ao longo do meio filtrante de 300 mL de combustível que passam a uma taxa de 20 mL/min. Faz-se referência ao Padrão acima mencionado para informação adicional. Na avaliação da composição de aditivo, este método foi adaptado conduzindo as medições a temperaturas mais baixas do que as especificadas no Padrão.

A invenção é adicionalmente ilustrada por referência ao Exemplo seguinte.

Exemplo

Foram usados os seguintes materiais e procedimentos.

Aditivos

A: Um dispersante succinimida, isento de cinzas, sendo o produto da reacção de 1,5 equivalentes de PIBSA (anidrido poliisobutil succínico, com poliisobutileno número médio de peso molecular de aproximadamente 950, conforme medido por Cromatografia de Permeação em Gel) com um equivalente de mistura de polietileno de composição média aproximando-se de pentaetileno hexamina. O produto da reacção é portanto considerado como sendo uma mistura de compostos predominantes no aduto de poliamina:PIBSA 1:1, um composto no qual um

grupo amina primária de cada poliamina permanece não reagido.

B: (Comparativo) Um produto de reacção de quantidades equimolares de etileno glicol e ácido dilinoleico, subsequentemente reagido com metanol, sendo uma mistura de ésteres fora da definição do componente (b) como aqui descrito anteriormente.

Foram realizados testes de High Frequency Reciprocating Rig num óleo combustível diesel tendo as seguintes características:

Conteúdo em enxofre	0,03% peso
Nº Cetano	51
Ponto de nuvem	-10°C
Características de Destilação (ASTM D86)	
IBP	161,4°C
10%	193,7°C
20%	205,2°C
30%	215,1°C
40%	226,1°C
50%	238,4°C
60%	251,6°C
70%	266,7°C
80%	285,1°C
90%	313,4°C
95%	339,9°C
FBP	360,8°C

Os aditivos A e B, conjuntamente com o Aditivo E (uma mistura comercial de ácidos gordos diméricos, predominantemente ácido dilinoleico, dentro da definição do

componente (b) da invenção) foram adicionados a este óleo combustível nas proporções registadas na Tabela 1 e foram medidos os diâmetros das marcas de desgaste.

Tabela 1

Experiência	Aditivo	Concentração de Aditivo (ppm componente aditivo)	Marca de desgaste (um)	Redução de desgaste (%)
4	Nenhum	Nada	540 [*]	–
5	B	125	415	23
6	A	126	475	12
7	A	210	415	23
8	A	126	250	54
	B	125		
9	E	85 ⁺	455	16
10	A	126	270	50
	E	85 ⁺		

* Média de dois resultados

⁺ Componente activo estimado na mistura comercial.

Como se pode ver, a composição de combustível resultante da invenção mostrou desempenho de HFRR muito superior, confirmando a boa lubricidade fornecida pela combinação de (a) e (b).

Lisboa, 20 de Abril de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. O uso de uma composição de aditivo compreendendo (a) um dispersante isento de cinzas compreendendo um composto de azoto acilado e (b) um ácido policarboxílico, em que o ácido tem desde 2 até 50 átomos de carbono e em que a proporção de componente (a):componente (b), calculada com base em peso:peso, está numa gama de 1:2 até 2:1, num óleo combustível diesel contendo não mais que 0,05% por peso de enxofre e tendo um ponto de destilação 95% não superior a 350°C, de modo a que o desempenho da sua lubricidade é melhorado em relação à obtida com o uso do componente (b) sozinho, em que a melhoria na lubricidade é na bomba de injeção de um motor de combustão interna de ignição por compressão.
2. O uso de acordo com a reivindicação 1 em que o composto de azoto acilado tem um substituinte hidrocarbilo de pelo menos 10 átomos de carbono alifático e é feito reagindo um agente de acilação de ácido carboxílico com pelo menos um composto amina contendo pelo menos um grupo -NH-, o referido agente de acilação estando ligado ao referido composto amina através de uma ligação amónio imida, amida, amidina ou aciloxi.
3. O uso de acordo com a reivindicação 1 ou a reivindicação 2 em que o agente de acilação é um ácido succínico ou propiónico substituído e o composto amina é uma poliamina ou mistura de poliaminas.

4. O uso de acordo com a reivindicação 3 em que o composto de azoto acilado compreende uma succinimida hidrocarbilo-substituída ou succinimida hidrocarbilo preparada reagindo um agente de acilação de anidrido succínico poli(isobutileno)-substituído em que o substituinte poli(isobutileno) tem entre 30 e 400 átomos de carbono com uma mistura de etileno poliaminas tendo 3 até 7 átomos de azoto da amina por etileno poliamina e 1 até 6 grupos etileno.
5. O uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 4 onde (b) é um ácido dicarboxílico.
6. O uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 4 em que (b) é um ácido de fórmula geral



em que R^1 representa um grupo hidrocarbilo tendo desde 2 até 50 átomos de carbono, e x representa um número inteiro e é maior que 1.

7. O uso da reivindicação 6 em que x representa 2 até 4.
8. O uso de acordo com a reivindicação 6 ou 7 em que R' tem 10 até 40 átomos de carbono.
9. O uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 até 8 em que (b) é um ácido dimérico formado por dimerização de ácidos gordos insaturados.

10. O uso de acordo com a reivindicação 9, em que (b) é formado a partir de ácido linoleico ou oleico, ou misturas destes.

11. O uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 10 em que o óleo combustível tem um número de cetano de pelo menos 50.

Lisboa, 20 de Abril de 2010