

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 87 357

REQUERENTE: NALCO CHEMICAL COMPANY, norte-americana, (Estado de Delaware), com sede em One Nalco Center Naperville, Illinois 60566-1024, Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DETERGENTES PARA COMBUSTÍVEIS DE HIDROCARBONETOS".

INVENTORES:

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883. Estados Unidos da América, em 29 de Abril de 1987 sob o nº 43 736.

Patente nº-8735-7

1

- R E S U M O -

5 "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DETERGENTES PARA COMBUSTÍVEIS
DE HIDROCARBONETOS"

10 Descreve-se um invento que proporciona um processo
para a preparação de detergentes para combustíveis de hidro-
carbonetos, e um processo para a preparação de combustíveis
que contêm detergentes, caracterizado por o detergente ser
composto por uma alcenilsuccinimida preparada pela reacção
15 de um ácido ou anidrido alcenilsuccínico com uma mistura de
aminas. O substituinte alcenilo é essencialmente derivado de
uma olefina que tem uma cadeia de carbono de 8 a 10 átomos
de carbono ou misturas respectivas.

20

25

30

35

1

Descrição do objecto do invento
que

5

NALCO CHEMICAL COMPANY, norte-ame-
ricana, (Estado de Delaware), indus-
trial, com sede em One Nalco Center
Naperville, Illinois 60566-1024,
Estados Unidos da América, pretende
obter em Portugal para "PROCESSO PA-
RA A PREPARAÇÃO DE DETERGENTES PARA
COMBUSTÍVEIS DE HIDROCARBONETOS"

10

15

20

O presente invento refer-se, de um modo geral, ao
campo técnico de detergentes para composições de combustível
de hidrocarbonetos, tais como combustível para motores diesel
combustíveis para motores a jacto, óleos de aquecimento e aná-
logos, e detergentes que contêm composições de combustível de
hidrocarbonetos e, mais especificadamente, a um processo para
a preparação de um detergente para composições de hidrocarbo-
netos.

25

30

35

Os combustíveis de hidrocarbonetos para combustão
tendem a deixar depósitos em várias áreas dos sistemas de po-
tência em que os mesmos são utilizados, depósitos esses que
interferem com o fluxo de misturas combustível-ar, e a efici-
ência de muitas peças do motor. Aditivos geralmente designa-
dos por detergentes são utilizados para diminuir ou remover
tais depósitos. Por exemplo, detergentes para combustíveis
de motores de automóveis são utilizados para evitar e remover
o depósito de impurezas tanto nos motores com carburador como
nos de injeção de combustível. As aberturas dos injectores
são de um modo geral extremamente rigorosas em construção,
permitindo geralmente uma folga de 0,05 milímetros entre o
pivot central e o assento, e nesta proximidade os depósitos

1 têm um efeito nocivo importante. Crê-se que uma camada de de-
pósitos tão pequena como cinco microns pode causar uma redu-
ção de 25 por cento no fluxo de combustível, e uma perda per-
ceptível de capacidade de condução ocorre com uma redução de
5 fluxo mesmo a 10 por cento. As impurezas no injector de en-
trada de combustível podem provocar a diminuição da economia
de combustível, perda de potência e hesitação, falha na igni-
ção, inactivação e capacidades de arranque diminuída.

Os sistemas por carburador são também afectadas preju-
10 dicialmente pelo depósito em áreas críticas, talcomo nas re-
giões de tubo venturi e placa de regulador de pressão. As for-
mações de depósito em sistemas por carburador também têm co-
mo resultado problemas de funcionamento.

Um detergente de combustível de hidrocarboneto dese-
15 jável deve ser eficaz tanto nas funções de impedir ou dimi-
nuir a formação de depósito como de limpar e os depósitos
existentes. O mesmo deve proporcionar a protecção da corrosão
inibir a corrosão nos sistemas de transferência e armazenagem
de combustível e nos motores quando o combustível é utiliza-
do. O referido detergente deve ser compatível com os desemul-
20 sionadores ou clarificadores de combustível para a prevenção
da turvação do combustível e emulsões prejudiciais de modo a
que o emprego do detergente não diminua a capacidade do com-
bustível para repelir a água. O mesmo deve ser compatível com
25 uma grande variedade de materiais utilizados na construção
de sistemas de transferência e armazenagem de combustível e
componentes de motor. Além disso, o mesmo deve ter um custo
razoável. Estes e outros objectos do presente invento são
tratados com mais pormenor em seguida.

30 O presente invento proporciona um processo para a
preparação de um detergente para uma composição de combustí-
vel de hidrocarboneto, caracterizado por uma alcenilsuccini-
mida preparada fazendo reagir um ácido ou anidrido alcenil-
succínico com uma mistura de aminas, em que o substituinte
35 alcenilo é substancialmente derivado de uma olefina que tem

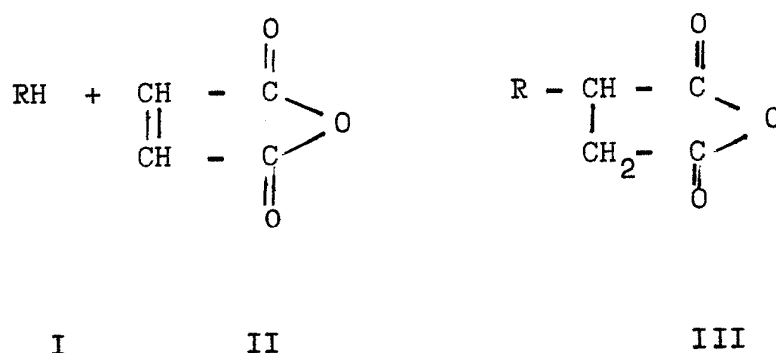
1 uma cadeia de carbono de 8 a 30 átomos de carbono ou misturas dos mesmos, e em que a referida mistura de aminas é constituída por:

5	<u>Amina</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
	Aminoetiletanolamina	5 a 70
	aminoetilpiperazina	5 a 30
10	trietilenotetramina	0 a 25
	hidroxietilpiperazina	0 a 20
	dietilenotriamina	0 a 10
15	oligómeros elevados das aminas acima indicadas	10 a 85

20 O presente invento proporciona também um processo para a preparação de composições de combustível de hidrocarboneto caracterizado pela utilização de uma quantidade eficaz do detergente.

25 Como foi indicado, o presente invento proporciona um detergente que é uma mistura de determinadas imidas-N-substituídas derivadas de aditivos de anidrido maleico e certas olefinas. As olefinas, hidrocarbonetos de cadeia aberta insaturados, reagem pela reacção Alder ou "eno" com anidrido maleico ou ácido maleico para formar anidridos ou ácidos alcenil-succinicos, a partir dos quais podem ser formadas as correspondentes imidas N-substituídas por posterior reacção do intermediário com aminas. As olefinas e aminas utilizadas na
30 formação do detergente do presente invento estão descritas em pormenor mais adiante. O termo detergente aqui utilizado significa um aditivo com actividade tanto de limpeza como dispersante.
35

O produto intermediário de anidrido alcenilsuccínico pode ser preparado pela reacção conhecida entre olefinas e anidrido maleico depois do que a estrutura do anel anidrido se tornam substitutos com o alcenilo da olefina com a perda da insaturação do anidrido maleico carbono-a-carbono. A reacção pode ser prosseguida para formar um aditivo um-para-um de anidrido maleico/olefina pela seguinte passagem de reacção:



Nas fórmulas acima R é o radical alcenilo da olefina RH. A reacção pode também desenvolver-se para formar um aditivo dois-para-dois de anidrido maleico/olefina, embora se creia que quando proporções moleculares substancialmente iguais de anidrido maleico e olefina são feitas reagir as espécies de produto predominante (pelo menos cerca de 90 por cento em peso) serão de um-para-um de aditivo, isto é, o simples anidrido alcenilsuccínico da fórmula III acima. A reacção "eno" ocorre sem perda da insaturação olefina, que em vez disso é deslocada, e portanto tal insaturado carbono-a-carbono permanece disponível para a reacção de novo as espécies de anidrido maleico para formar um produto de adição dois-para-um.

O intermediário de anidrido alcenilsuccínico utilizado para a preparação do detergente do presente invento pode ser um aditivo um-para-um ou dois-para-um de anidrido maleico/olefina ou mistura dos mesmos. É preferível que essencialmente

1 todos os anidridos maleícos sejam transformados nas espécies succínicas correspondentes.

O substituinte alcenilo é qualquer olefina que tem uma cadeia de carbono de 8 a 30 átomos de carbono ou mistu-
5 ras dos mesmos, ou pode ser derivado de uma mistura de olefi-
nas mais largamente definidas como estando substancialmente compreendidas no grupo de olefinas que têm comprimentos de cadeia de 10 a 30 átomos de carbono. Pelo termo substancial-
mente quer aqui significar-se que pelo menos 90 por cento em
10 peso, e de preferência 95 por cento em peso das olefinas têm comprimentos de cadeia de carbono dentro da gama de 10 a 30 átomos de carbono. Numa forma de realização mais preferida o substituinte alcenilo é derivado de uma mistura de olefinas ambas compostas essencialmente tanto por olefinas que têm
15 comprimentos de cadeia de 10 a 30 átomos de carbono como ainda por pelo menos 75 por cento em peso de olefinas que têm comprimentos de cadeia de 12 a 26 átomos de carbono. Numa outra forma de realização mais preferida, o substituinte alce-
nilo é derivado de uma mistura de olefinas que compreende
20 essencialmente tanto as olefinas que têm comprimentos de cadeia de 10 a 30 átomos de carbono como ainda compreende pelo menos 40 por cento em peso de olefinas que têm comprimentos de cadeia de 12 a 18 átomos de carbono.

Em formas de realização mais preferidas o substituin-
25 te alcenilo é derivado de uma mistura de olefinas que tem uma ou mais das seguintes especificações quanto à distribuição do comprimento de cadeia:

(1) essencialmente toda dentro da gama de 10 a 30 átomos de carbono, e pelo menos 85 por cento em peso dentro
30 da gama de 12 a 26 átomos de carbono.

(2) essencialmente toda dentro da gama de 10 a 30 átomos de carbono, e pelo menos 50 por cento em peso dentro da gama de 12 a 18 átomos de carbono.

35 Numa forma de realização preferida e altamente vanta-

1 josa, o substituinte alcenilo é derivado de misturas conheci-
das como "caudas" de olefina, isto é, co-produtos provenientes
de outros processos de fabrico, que são extremamente vantagio-
5 tas pela gama de distribuições de comprimento de cadeia e ou-
tros parâmetros, como indicado nas Tabelas I, II, III e IV se-
quintes.

TABELA I

Olefina (por comprimento de cadeia)	Percentagem em Peso com Base na Olefina Total (Pelo Menos 90 Por Cento em Peso da Ole- fina Total dentro da Gama C 10 a C ₃₀)
10 átomos de carbono	0 a 2,0
12 átomos de carbono	0 a 25,0
14 átomos de carbono	1,5 a 20
16 átomos de carbono	15 a 30
18 átomos de carbono	8 a 30
20 átomos de carbono	6 a 15
22 átomos de carbono	5 a 12
24 átomos de carbono	5 a 12
26 átomos de carbono	3 a 8
28 átomos de carbono	2 a 5
30 átomos de carbono	1,5 a 5
superior a	
30 átomos de carbono	2 a 6

TABELA II

<u>Tipo de Olefina</u> <u>(análise NMR)</u>	<u>Mole por cento com base</u> <u>no total de olefina</u>
Vinilo	20 a 35
Interno	22 a 34
Ramificado	32 a 60

TABELA III

<u>Ingrediente</u>	<u>Percentagem em peso com base no</u> <u>total de caudas</u>
Olefina	75 mínimo
Álcool	2 máximo
Parafina	25 máximo

TABELA IV

<u>Parametro</u>	<u>Gama</u>
Valor de iodina (cgI ₂ /g)	60 mínimo
Peróxido (ppm)	20 máximo
Valor de hidróxido (wt.%)	5 máximo

1 Tais caudas de olefinas podem conter uma quantidade de
parafina que é uma impureza não reactiva. Misturas de olefina
sem qulquer teor de parafina podem, evidentemente, ser uti-
lizadas na preparação dos detergentes do presente invento,
5 embora algum teor de parafina seja típico das caudas de ole-
fina presentemente à venda no comércio a baixo custo.

10 Caudas de olefina que contêm álcool, ou outras espécies
reactivas para o anidrido, competirão com as aminas utiliza-
das para formular o detergente do presente invento, provocan-
do a formação de produtos laterais, tais como ésteres ou meio
ésteres formados em álcool, e assim devem ser toleradas nas
caudas apenas até à extensão de custo justificado.

15 Como se notou acima, a olefina utilizada para preparar
o detergente do presente invento pode ser uma olefina que
tem um único comprimento de cadeia dentro de 8 a 30 átomos
de carbono, por exemplo olefina com C_8 ou C_{12} ou C_{18} ou C_{26}
ou análogo. Crê-se contudo que uma mistura de olefina, tais
como as caudas de olefina acima descritas, proporcionarão um
detergente que é eficaz numa vasta gama de composições de com-
bustível de hidrocarbonetos. Mesmo para um único tipo de com-
bustível, por exemplo gasolina, que varia de composição de
20 marca para marca, crê-se que o detergente formado com uma
mistura proporcionará uma eficácia mais uniforme independen-
temente das variações da composição formada de uma única ole-
fina ou misturas de apenas algumas olefinas.

25 As aminas utilizadas para preparar o detergente do pre-
sente invento são determinadas misturas de poliaminas alifá-
ticas e heterocíclicas como indicadas na Tabela V seguinte.

TABELA V

<u>Amina</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
aminoetiletanolamina	5 a 70
aminoetilpiperazina	5 a 30
trietilenotetramina	0 a 25
hidroxietilpiperazina	0 a 20
dietilenotriamina	0 a 10
oligômeros superiores das aminas acima indicadas	10 a 85

A mistura de aminas para fins de economia pode ser constituída por caudas de amina. Na forma de realização preferida as espécies de amina na mistura de amina utilizada para preparar o detergente do presente invento é constituída por pelo menos 90 por cento em peso, e com maior preferência 95 por cento em peso, das espécies de aminas indicadas na Tabela V acima na gama de distribuição aí indicada. Na forma de realização preferida pelo menos 90 por cento em peso, e com maior preferência 95 por cento em peso, das espécies de amina na mistura de aminas utilizadas para preparar o detergente do presente invento são as indicadas na Tabela VI dada em seguida nas gamas de distribuição aí indicadas.

TABELA VI

<u>Amina</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
aminoetiletanolamina	15 a 50
aminoetilpiperazina	12 a 16
trietilenotetramina	2 a 10
hidroxietilpiperazina	1 a 10
dietilenotriamina	0,5 a 3
oligômeros superiores das aminas acima indicadas	25 a 45

29 APR 1988

1 Com a expressão "oligómeros das aminas indicadas" quer-se dizer por exemplo as di-tri-ou formas superiores das aminas especificadas.

5 Em geral, o detergente do presente invento pode ser preparado fazendo primeiro reagir o anidrido maleíco e a olefina num sistema isento de dissolvente a temperaturas elevadas, formando anidridos alcenil succínicos, e depois fazer reagir os referidos anidridos com a mistura de poliaminas alifáticas e heterocíclicas, para formar as imidas. A segunda reacção é de preferência realizada num dissolvente adequado, tal como tolueno ou um dissolvente aromático pesado. A reacção entre a olefina e o anidrido maleíco é conduzida com uma proporção molar de olefina para anidrido maleíco de cerca de 0,8 a 2,2 moles de olefina por mole de anidrido maleíco, embora se um exceder cerca de 1,2 moles de olefina por mole de anidrido maleíco o mesmo é forçado à formação de anidrido maleíco para aditivo de olefina na proporção de 2:1. Visto que é desejável transformar todo o anidrido maleíco em espécies succínicas, é preferível que sejam utilizadas 0,8 a 1,2 moles de olefina por mole de anidrido maleíco. A reacção entre o anidrido alcenilsuccínico e as aminas deve ser conduzida desde cerca de 0,8 a 1,5 moles de amina por mole de anidrido, e de preferência cerca de 0,8 a 1,2 moles de amina por mole de anidrido. Embora a reacção dos anidridos alcenil-succínicos com aminas possa produzir ésteres e semi-ésteres, as condições de reacção devem ser controladas para produzir um detergente que compreende pelo menos 80 por cento em peso de imidas N-substituídas, e na forma de realização mais preferida pelo menos 90 por cento em peso das imidas N-substituídas.

30 O detergente (como produto activo) do presente invento é eficaz em composições de combustível de hidrocarboneto a um nível de cerca de 1,2 a 50 ptb e na forma de realização preferida a um nível de cerca de 1,2 a cerca de 30 ptb. Quantidades mais elevadas são geralmente desnecessárias

1 para a eficácia e minimização de aditivos em combustível de
hidrocarbonetos ser geralmente desejável. Como será descrito
nos Exemplos em seguida indicados, a concentração típica do
detergente como uma solução diluída que proporcionará um re-
5 sultado de "keep-clean" (manter limpo) num veículo automó-
vel é de 7 a 11 ptb para sistemas com carburador e de 10 a
30 ptb para sistemas de injeção de combustível. Para bons
rendimentos de "clean-up" (limpeza) as concentrações podem
ser aumentadas para 20 a 50 ptb em sistemas com carburador
10 e para 20 a 60 ptb em sistemas de injeção do combustível.
Visto que as soluções de detergente são preparadas com cerca
de 50 por cento em peso de dissolvente adicionado e os mate-
riais de partida contêm cerca de 4,5 por cento de parafina,
e as soluções são ainda geralmente diluídas pela adição de
15 2 por cento em peso de clarificadores, as substancias acti-
vas em tais soluções são de cerca de 46,5 por cento em peso
de soluções detergentes.

As condições de reacção podem ser controladas de mo-
do que os resíduos, isto é reagentes que não reagirem, não
excedam o seguinte: 8 por cento em peso de alcanos; 16 por
20 cento em peso de alcenos; 1,0 por cento em peso de anidrido
maleico; 2,0 por cento em peso de aminas.

É conveniente fornecer o detergente do presente in-
vento como uma solução com 50 a 75 por cento em peso num dis-
solvente adequado, tal como uma nafta aromática pesada, ou
25 tolueno, xileno ou análogos.

A composição de olefina que é aqui designada como a
mistura C_{12} a C_{30} ("olefina C_{12-30} ") e que é utilizada nos
Exemplos seguintes é um produto comercialmente disponível e
30 é composto por 14,8 por cento em peso de parafinas e 85,2
por cento em peso de olefinas. A distribuição de cadeia com-
prida de carbono por percentagem em peso, determinada por
VPC, foi como segur:

TABELA VII

	<u>Comprimento de cadeia</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
5	C ₁₀	1,7
	C ₁₂	19,7
	C ₁₄	15,3
10	C ₁₆	19,6
	C ₁₈	9,9
	C ₂₀	8,0
	C ₂₂	7,0
15	C ₂₄	6,4
	C ₂₆	4,6
	C ₂₈	3,2
	C ₃₀	2,0
20	maior que	
	C ₃₀	2,6

25 Como indicado acima, 97,4 por cento em peso desta composição estavam dentro da gama de C₁₀₋₃₀ e 64 por cento em peso estavam dentro da gama mais estreita de C₁₂₋₁₈. Esta amostra tinha também as seguintes especificações: valor hidroxi (% em peso) de 0,08; valor iodina (cgI₂/g) de 81,6; peróxido (ppm) de 17; e teor de humidade (% em peso) de 0,002.

30 Por análise de NMR foi determinado que os isômeros de olefina foram distribuídos como segue:

35 26,8 mole por cento de vinilo
28,2 mole por cento interno
45,0 mole por cento ramificado

A composição de olefina que é designada aqui como uma mistura C_{14} a C_{30} ("olefina C_{14-30} ") e utilizada nos Exemplos seguintes foi um produto comercialmente disponível e era composta por 2,6 por cento em peso de álcoois, 13,0 por cento em peso de parafinas, e 84,5 por cento em peso de olefinas. A distribuição do comprimento da cadeia de carbono em percentagem em peso, determinada por VPC, foi como segue:

TABELA VIII

<u>Comprimento da Cadeia</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
C_{14}	2,2
C_{16}	25,3
C_{18}	24,9
C_{20}	11,9
C_{22}	9,2
C_{24}	9,3
C_{26}	5,5
C_{28}	4,1
C_{30}	3,3
maior que C_{30}	4,3

Como indicado pelo que antecede, 95,7 por cento em peso desta amostra estavam dentro da gama C_{12-30} , e 52,4 por cento em peso estavam dentro da gama C_{12-18} . Esta amostra também tinha as seguintes especificações: valor hidroxil (% em peso) de 0,42; valor iodina (cgI_2/g) de 82,5; peróxido (ppm) menor que 1, e teor de humidade (% em peso) de 0,03. Mediante

1 NMR foi determinado que os isômeros de olefina foram distri-
buidos como segue:

5 29,4 mole por cento de vinil
20,4 mole por cento interno
50,2 mole por cento ramificado

10 As misturas de amina designadas em seguida como
Amina-A e Amina-B têm as seguintes composições em peso:

TABELA IX

	<u>Amina</u>	<u>Porcentagem em Peso</u>	
		<u>Amina-A</u>	<u>Amina-B</u>
15	aminoetiletanolamina	10-20	30 - 60
	aminoetilpiperazina	10-20	8 - 14
20	triethilenotetramina	---	5 - 15
	hidroxietilpiperazina	2-10	1 - 10
	dietilenotriamina	0-2	1 - 5
25	oligômeros superiores das aminas acima indi- cadas	60-70	15 - 40

30 As composições de olefina C₁₂₋₃₀, Amina-A, e Ami-
na-B acima descritas são todas "caudas", composições forma-
das como co-produtos a partir de produções comerciais e por-
tanto estão geralmente disponíveis a baixo custo.

35 Os níveis utilizados são indicados aqui em termos
de "ptb" abreviatura esta que significa "pounds per thousand
barrels" (libras por mil barris). Um ptb em gasolina é equi-

1 valente a cerca de 4 ppm (partes por milhão).

O clarificador aqui utilizado é um clarificador comercial para composições de combustível de hidrocarboneto do tipo alquil fenol poliglicolado/resina formaldeído.

5

Exemplo 1

Num reactor de instalação piloto foram carregadas 9,8 partes em peso de anidrido maleico e 30,2 partes em peso da olefina C₁₂₋₃₀ acima descrita (contendo cerca de 25,7 partes em peso de olefina) e aquecidas com agitação a 150°C durante cerca de 15 horas e depois a temperatura foi elevada até 250°C e mantida a esta temperatura durante cerca de 45 minutos, depois do que cada período de análise I.V. indicou a ausência de insaturação de anidrido maleico carbono-a-carbono. A mistura de reacção foi arrefecida até 125°C e misturada com 50 partes em peso de um dissolvente de nafta aromático e 10 partes em peso da Amina-B acima descrita. A mistura de reacção foi mantida a 125°C durante cerca de 2,5 horas e depois aquecida até 135°C durante cerca de 1,0 hora, depois do que foi filtrada.

15

20

Exemplo 2

Num frasco de 3 litros com três tubuladuras, equipado com um agitador mecânico, condensador, termómetro e funil de adição, foram introduzidos 98 gramas (1 mole) de anidrido maleico e 300 gramas (cerca de 1 mole) da olefina C₁₂₋₃₀ acima descrita. A mistura foi aquecida até 250° e mantida a esta temperatura durante 1,0 hora sob agitação constante, e depois arrefecida até à temperatura ambiente. O produto de reacção determinado por espectrometria de infra vermelhos de modo a não conter insaturação de anidrido maleico carbono-para-carbono. Este produto de reacção foi então aquecido a 135°C e depois foram adicionados sob agitação 497,5 gramas de nafta aromática e 99,5 gramas de Amina-B, acima descrita.

25

30

35

1 ta. A mistura foi então agitada a 135°C durante 1 hora e depois
arrefecida até à temperatura ambiente, filtrada e armazenada para utilização posterior. O produto final pesava 953
gramas ou seja 95,8 por cento em peso do rendimento teórico.
5 Mediante espectrometria por infra vermelhos foi determinado
que a reacção estava completa.

Exemplo 3

10 A 785 gramas do produto de reacção final preparado
como descrito no Exemplo 2 foram adicionados 16 gramas do
clarificador do combustível de motor comercial acima descrito
para formar uma composição contendo 2 por cento em peso de um
clarificador comercial de combustível para motores. Os produtos
15 activos desta solução de detergente final representam cerca
de 46,5 por cento em peso.

Exemplo 4

20 Uma mistura de 80 g de um anidrido succínico substituído por olefina
preparado como descrito acima no Exemplo 2, 20 g. da Amina-A
acima descrita, e 100 gramas de tolueno foi combinada e aquecida
à temperatura de refluxo num frasco de três tubuladuras equipado
com agitador mecânico e um sifão Dean-Stark.
25 A mistura foi agitada e aquecida à temperatura de refluxo
durante 8 horas, tempo durante o qual 3,8 ml de água foram
reunidos no sifão. Depois de 8 horas de refluxo, a mistura foi
arrefecida com agitação até à temperatura ambiente e armazenada
para uso posterior. Este produto de reacção
30 foi determinado para ter uma gravidade específica de 0,92
g/ml quando preparado como uma solução que tem 50 por cento
em peso de tolueno.

35

Exemplo 5

Uma mistura de 80 gramas de anidrido succínico substituído por olefina preparado como descrito acima no Exemplo 2, 20 gramas de Amina-B acima descrita, e 100 gramas de tolueno foi combinada e refluxada num frasco de 500 ml com três tubuladuras equipado com um agitador mecânico e um sifão Dean-Stark durante 5 horas, tempo durante o qual foram reunidos no sifão 2,2 ml de água. Uma análise de I.V. indicou que a reacção estava completa. O produto de reacção foi arrefecido e armazenado para uso posterior .

Exemplo 6

Uma mistura de 98 gramas (1 mole) de anidrido maleíco e 110 gramas de olefina C_{14-30} (descrita acima) foi colocada num frasco de fundo redondo, de três litros, com 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico, termômetro, funil de adição e condensador. A mistura foi aquecida até 192-195°C e 220 gramas adicionais da olefina C_{14-30} foram adicionadas a uma temperatura de 194 a 202°C como espuma permitida. A carga total de 330 gramas da olefina C_{14-30} continha cerca de 279 gramas de olefina ou cerca de 1 mole. A temperatura da mistura de reacção foi aumentada lentamente até 250°C. e mantida a esta temperatura durante 2 horas, tempo depois do qual a análise I.V. indicou que a formação do anidrido succínico de alcenilo estava completa. (A análise I.V. mostrou a ausência de um pico a 835 cm^{-1} indicando a ausência de insaturação de anidrido maleíco carbonó-para-carbono). A mistura de reacção foi arrefecida até 135°C e 99,5 gramas de Amina-B e 497,5 gramas de dissolvente aromático pesado (ambos acima descritos) foram adicionados alternativamente em porções como permitido para evitar a elevação da temperatura acima de 200°C. A mistura de reacção foi então mantida a 135°C durante 1 hora, tempo depois do qual a análise de I.V. indicou que a reacção estava completa. O produto

1 foi determinado para ter uma eficácia de detergência proporcionada aquela formada utilizando a olefina C_{12-30} .

Exemplo 7

5 Foi repetido o processo do Exemplo em que a percentagem da amina foi aumentada para proporcionar uma carga de reagentes como segue, com base em partes em peso: 9,8 partes de de anidrido maleico; 30,2 partes da olefina C_{12-30} ; 17,1 partes da Amina-B, e 56,8 partes do dissolvente de nafta aromática.

PROCESSO DE TESTE DE RENDIMENTO DE DETERGÊNCIA EM CARBURADOR

CRC

15 O Teste de Rendimento de Detergência em Carburador CRC é utilizado para determinar a eficiência de um detergente de combustível de motor na prevenção e remoção dos depósitos no carborador. Os depósitos no corpo do regulador de pressão de um carborador podem afectar as suas características de medição de velocidade inactiva e baixa e assim ter uma influência nociva nas emissões de escape, consumo de combustível, e rendimento. O teste é um método acelerado para investigar os depósitos de corpo do regulador de pressão, utilizando uma manga de corpo de regulador de pressão de carburador removível. Uma manga de alumínio aferida, polida, é ligada sobre a boca de um carburador num motor de teste padrão, que é depois posto a funcionar sobre uma plataforma, sob condições cíclicas, entre a inactividade e a velocidade de cruzeiro média durante um período de 20 horas, depois do que a manga é retirada e pesada de novo para determinar o peso dos depósitos na mesma. Para acelerar a formação de depósito, uma quantidade controlada de insuflação, induzida pelo alargamento das aberturas dos anéis de compressão, é passada para o topo do carburador, misturada com o ar de admissão aquecido, e além disso combustível EGR é aplicado durante o ciclo de

1 cruzeiro. Para determinar uma eficiência do detergente em man-
ter o corpo do regulador de pressão limpo, foram conduzidos
testes comparativos entre um combustível isento de aditivo
e o mesmo combustível com um detergente adicionado, utilizan-
5 do em cada caso uma manga polida nova. Para determinar uma
eficiência detergente na limpeza de depósitos já formados so-
bre o corpo do regulador de pressão, o processo é primeira-
mente levado a efeito com um combustível de base sem aditi-
vo durante 20 horas, o peso do depósito é determinado, e de-
10 pois a manga com sujidade é reinstalada durante uma numa fa-
se de 20 horas utilizando um combustível contendo detergen-
te.

Exemplo 8

15

Teste de Manutenção de Limpeza CRC

Utilizando o processo "keep-clean" (manter limpo) do
Teste de Rendimento de Detergência em Carburador CRC acima
descrito, a eficiência detergente da solução detergente pre-
20 parada como descrito acima no Exemplo 4 foi comparada com a
de quatro detergentes de gasolina comerciais, designados em
em seguida como Comercial a, b, c e d. Todos foram testados
a um nível de 7 ptb (libras por mil barris), como fornecidos
o que para a composição de succinimida do presente invento é
25 de cerca de metade daquele nível de substâncias activas. As
"baselines" ou testemunhas, isto é, o mesmo combustível sem
aditivo detergente, foram também ensaiadas no princípio, no
meio e no fim das séries de testes, e as variações entre
estas testemunhas ($28,2 \pm 2,9$ mg) indicaram cerca de 10%
30 de variação na precisão de dados. O motor utilizado foi um
motor de automóvel de seis cilindros lineares 200 CID. Um
nível de 7 pbt é considerado como protecção mínima de carbu-
rador, e a este nível a composição de succinimida do presen-
te invento mostrou cumprir os níveis comercialmente aceitá-
35 veis, como indicado pelos dados de teste, dando uma percenta

gem em peso de redução de depósitos relativamente à das "base lines" ou testemunhas, como indicado na Tabela X seguinte.

TABELA X

Teste "Keep-Clean" CRC a 7 ptb

10	<u>Detergente</u>	Percentagem de Redução em Depósitos Relativamente à Média de "Baseline"
15	Comercial a	23,8
	Comercial b	11,3
	Comercial c	40,8
	Comercial d	2,5
20	Exemplo 4	49,6

Exemplo 9

O Teste de Rendimento de Detergência do Carburador CRC, processo "keep clean" (manter limpo) foi utilizado para testar três detergentes do presente invento e dez detergentes comerciais para gasolina. O teste foi conduzido como descrito no Exemplo 8 acima, excepto em que todos os detergentes foram testados a um nível de 20 ptb como fornecido. Os detergentes comerciais são designados "Comercial a" e "C" até "k", sendo o Comercial a a d os mesmos detergentes comerciais que os designados no Exemplo 8. Os três detergentes do presente invento são aquelas soluções preparadas como descrito nos Exemplos 4, 5 e 7 acima. As variações de "baseline" foram

1 proporcionadas com as do Exemplo 8. Os resultados deste teste
estão indicados na Tabela XI seguinte.

5 TABELA XI

Teste de "Keep-Clean" CRC a ptb

10	<u>Detergente</u>	Percentagem de Redução em De- pósitos em Relação à "Baseli- ne" Média
15	<u>Comerciais</u>	
	a	28,5
	c	95,7
	d	11,2
20	e	95,9
	f	96,7
	g	96,3
	h	95,7
25	i	96,8
	j	49,6
	k	96,1
30	Exemplo 4	95,4
	Exemplo 5	98,3
	Exemplo 5	91,8
	Exemplo 7	82,0

35

Exemplo 10Teste de Clarificação CRC

Utilizando o processo "Clean-up" (clarificação) do Teste de Rendimento de Detergência no Carburador CRC acima descrito, o rendimento de detergência na remoção de depósitos previamente formados de um detergente do presente invento utilizando a solução de detergente preparada como descrito no Exemplo 3 acima, foi mostrado. A solução detergente foi testada a níveis de concentração de 20 a 50 ptb numa gasolina comercial isenta de chumbo sem aditivos detergentes, em que a mesma gasolina foi primeiramente ciclizada durante o período padrão de 20 horas para proporcionar uma manga com impurezas para utilização num teste subsequente do rendimento de clarificação. A um nível baixo de solução detergente de 20 ptb o detergente removeu cerca de 15 por cento dos depósitos anteriormente formados. A um nível de solução detergente de 30 ptb cerca de 50 por cento dos depósitos foram removidos. A um nível de solução detergente de 50 ptb cerca de 90 por cento dos depósitos anteriormente verificados foram removidos depois de ciclização padrão de 20 horas com a gasolina adicionada com o detergente.

Exemplo 11Teste de Detergência da Entrada de Injetor de Combustível

Para testar a eficiência da detergência em veículos equipados com motores de injeção com múltiplas entradas, automóveis equipados com motores de injeção de combustível com entradas múltiplas padrão de 5,0 litro foram utilizados em ciclos de condução de sobre uma oval de cinco milhas. Cada ciclo de accionamento consiste numa operação nominal de 15 minutos em condições de carga de estrada de 55 mph, seguido por uma molhagem a quente controlada durante 45 minu-

1 tos a aproximadamente 26,6°C (80°F) de temperatura ambiente.
Depois de suficiente ciclização os injectores são removidos
do veículo e avaliados quanto à mudança de fluxo. Cada teste
é realizado em triplicado utilizando três veículos e o resul-
5 tado indicado como a média do conjunto em triplicado. As va-
riações entre conjuntos em triplicado idênticos mostrou ser
inferior a ± 1 por cento. Um detergente do presente invento,
a solução detergente preparada como descrito no Exemplo 3 aci-
ma, foi testado quanto à sua eficiência de limpeza a um nível
10 de solução detergente de 60 ptb. Uma redução de fluxo combus-
tível/ar de 10 por cento é considerada como indicativa de im-
purezas na entrada do injector, e assim todos os veículos fo-
ram reciclados até ocorrer pelo menos uma redução de 10 por
cento no fluxo. Depois, utilizando um triplicado de veículos
15 com injectores com impurezas nas entradas, numa média de veí-
culos, a ciclização com um depósito de gasolina tendo 60 ptb
da solução detergente reduziu o fluxo ar/combustível para 6
por cento. Com dois depósitos de gasolina com aditivo, a re-
dução de fluxo ar/combustível foi reduzida para 5 por cento.
20 Com três depósitos de gasolina com aditivo, a redução de flu-
xo ar/combustível foi ainda reduzida para 3 por cento.

Exemplo 12

25 Teste de Inibição de Corrosão NACE

O processo padrão de veio NACE-01-72 foi utili-
zado para determinar o detergente do presente invento quanto
à capacidade para inibir a corrosão na transferência de combus-
30 tível e sistemas de armazenagem assim como nos veículos. Uma
solução detergente preparada como descrito no Exemplo 3 e
acima foi testada numa grande variedade de gasolinas comer-
ciais, as quais foram todas despolarizadas antes da utiliza-
ção. Os testes mostraram que a nível de solução detergente
35 de 15 ptb foi suficiente para proporcionar uma intensidade de

"A" indicando oxidação zero enquanto que a mesma gasolina sem o detergente recebeu geralmente uma potência NACE "E" indicando 75 a 100 por cento de ferrugem .

Exemplo 13

Tolerância de Água çã Gasolina

A solução detergente preparada como descrito no Exemplo 3, a qual inclui 2 por cento em peso de um clarificador comercial, mostrou não criar uma modificação significativa na tolerância de água de seis gasolinas comarciais quando adicionada a concentrações de moderadas (20 ptb) a elevadas (50 ptb) utilizando Taxas de Interface ASTM D1094. Cada um dos seis combustíveis recebeu um intensidade de 1, enquanto que cada um dos adicionados com 30 ptb da solução detergente recebeu intensidades 1b. A níveis de solução de detergente de 50 ptb as intensidades variam de 1b para três dos combustíveis até 2 para os três restantes. Além disso, a característica de não miscibilidade do detergente foi determinada utilizando o seguinte processo. Pó de óxido de ferro (100 mg) e uma gota de água são adicionados em 100 ml de amostras de gasolina comarcial sem aditivo e com aditivo, que foram depois cuidadosamente misturadas. A quantidade de óxido de ferro deixada em suspensão em cada amostra é medida em lapsos de tempo de 0,5, 2,5 e 5,0 horas. A capacidade de repetição deste processo é estimada em aproximadamente 2 mg. Os testes, incluindo a testemunha, foram realizados com um segundo ciclo isto é , depois do tempo de fixação designado e remoção de uma parte alíquota de 25 ml, outros 25 ml de nova gasolina são substituídos na amostra original que é depois misturada a desxada repousar durante um segundo período de tempo e depois testada de novo. A níveis de solução detergente de 10 a 20 ptb nenhuma detracção séria de não emulsibilidade é indicada por estes testes como está mostrado nos resultados de

1 teste indicados na Tabela XII seguinte.

5 TABELA XII

Concentra ção de De tergente (ptb)	Ciclo	Peso de Óxido de Ferro em Suspensão (mg)		
		<u>0,5 hora</u>	<u>2,5 horas</u>	<u>5,0 horas</u>
nenhuma	1	0,0	0,7	0,2
nenhuma	2	0,9	0,0	0,0
10	1	0,6	1,1	0,4
10	2	1,9	1,2	0,8
20	1	2,5	1,2	0,4
20	2	2,9	1,1	0,8

20 Exemplo 14

Teste de Compatibilidade de Material

25 O detergente do presente invento mostrou ser compatível com uma vasta variedade de materiais que são utilizados na construção tanto de veículos como de sistemas de distribuição comerciais. Utilizando um detergente preparado como descrito no Exemplo 3 acima a um nível extremamente elevado de concentração 120 ptb (60 ptb activos) numa gasolina comercial, amostras de gasolina aditada e não aditada foram comparadas num teste em que amostras de material foram submersas em amostras de teste individuais que foram depois mantidas a 49°C (120°F) durante um período de sete dias. A seguir a este período as amostras foram avaliadas na base de alteração

35

1 de peso e aparência visual. Utilizando este processo de teste
nenhuma deterioração apreciável, em comparação com a gasolina
sem aditivo, foi detectada nos seguintes materiais quando tes-
tados na gasolina adicionada com detergente 120 ptb: Teflon,
5 Buna-N, Viton O-Rings, Plasite 10-6000, Plasite 8-4300, Neo-
preno, Plexiglas, aço macio, alumínio, 304 SS e 316 SS.

Exemplo 15

10

Efeitos de Depósito do Sistema de Indução

15

20

Uma solução detergente preparada como se descreveu no
Exemplo 3 acima foi avaliada num Teste de Depósito de Siste-
ma de Indução de escala fotométrica para determinar se o de-
tergente provocou qualquer formação de depósito significativa
nos componentes do motor contactado subsequentemente ao for-
necimento de combustível ao motor. A um nível de solução de
detergente de 60 ptb (30 ptb activos) em gasolina isenta de
chumbo que utiliza o detergente do presente invento mostrou
resultar numa quantidade insignificante de formação de depó-
sitos sobre a gasolina sem aditivo.

25

O clarificador pode ser combinado com a composição de-
tergente de alcenil succinimida numa quantidade até cerca de
10 por cento em peso com base em alcenil succinimida, e de
preferência numa quantidade até cerca de 5 por cento em peso.

30

Todas as percentagens aqui indicadas são percentagens
em peso a não ser que sejam descritas expressamente de outro
modo.

Aplicação Comercial do Invento

35

O presente invento é aplicável na indústria de combus-
tíveis de hidrocarbonetos e em todas as indústrias que utili-
zam combustíveis de hidrocarbonetos.

1 O depósito do primeiro pedido para o invento acima descrito foi efectuado nos Estados Unidos da América, em 29 de Abril de 1987 sob o nº. 43.736

5 - R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

10 1ª. - Processo para a preparação de um detergente para uma composição de combustível de hidrocarboneto, caracterizado por compreender:

uma alcenilsuccinimida preparada por reacção de ácido ou anidrido alcenilsuccínico com uma mistura de aminas, em que o substituinte alcenilo é essencialmente derivado de uma olefina que tem uma cadeia de carbono de 8 a 30 átomos de carbono ou misturas respectivas, e em que a referida mistura de aminas é composta por:

<u>Amina</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
aminoetiletanolamina	5 a 70
aminoetilpiperazina	5 a 30
25 trietilenotetramina	0 a 25
hidroxietilpiperazina	0 a 20
dietilenotriamina	0 a 10
oligómeros superiores das aminas	
30 acima indicadas	10 a 85

35 2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida olefina ser essencialmente composta por olefinas que têm comprimentos de cadeia compreendidos

29 APR 1988

1 entre 10 a 30 átomos de carbono.

5 3a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a referida olefina ser uma mistura de olefinas, em que pelo menos 75 por cento em peso, de preferência 85 por cento em peso das quais têm comprimentos de cadeia compreendidos entre 12 a 26 átomos de carbono.

10 4a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por a referida mistura de olefinas ter pelo menos 40 por cento em peso, de preferência 50 por cento em peso, de olefinas que têm comprimentos de cadeia compreendidos entre 12 a 18 átomos de carbono.

15 5a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por as referidas olefinas serem essencialmente compostas por olefinas com a seguinte distribuição de comprimentos de cadeia:

	<u>Comprimento de Cadeia</u>	<u>Porcentagem em Peso</u>
20	10 átomos de carbono	0 a 2,0
	12 átomos de carbono	0 a 25,0
	14 átomos de carbono	1,5 a 20
	16 átomos de carbono	15 a 30
25	18 átomos de carbono	8 a 30
	20 átomos de carbono	6 a 15
	22 átomos de carbono	5 a 12
	24 átomos de carbono	5 a 12
30	26 átomos de carbono	3 a 8
	28 átomos de carbono	2 a 5
	30 átomos de carbono	1,5 a 5
35	mais que 30 átomos de carbono	2 a 6

1 6a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida mistura de aminas ser composta por:

<u>Amina</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
aminoetiletanolamina	15 a 50
aminoetilpiperazina	12 a 16
trietilenotetramina	2 a 10
10 hidroxietilpiperazina	1 a 10
dietilenotriamina	0,5 a 3
oligómeros superiores das aminas acima indicadas	25 a 45

15 7a. - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por incluir ainda uma quantidade eficaz de um clarificador.

20 8a. - Processo para a preparação de uma composição de combustível de hidrocarboneto, caracterizado por se adicionar a um combustível de hidrocarboneto hidrocarboneto uma quantidade de detergente preparado de acordo com uma das reivindicações 1 a 7.

25 9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o detergente estar presente no combustível de hidrocarboneto numa quantidade de 0,680385Kg X 22,6796Kg (1,2 a 50 libras) por mil barris de combustível.

30 Lisboa, 29 ABR 1988

Por NALCO CHEMICAL COMPANY

[Signature] O AGENTE OFICIAL

35