



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920665-5 B1



(22) Data do Depósito: 01/10/2009

(45) Data de Concessão: 20/09/2022

(54) Título: ADITIVOS PARA REDUZIR A CAPTAÇÃO DE METAL EM COMBUSTÍVEIS

(51) Int.Cl.: C10L 1/188; C10L 1/198; C10L 10/04; C10L 1/14; C10L 10/00.

(30) Prioridade Unionista: 10/10/2008 US 61/104,304.

(73) Titular(es): THE LUBRIZOL CORPORATION.

(72) Inventor(es): ROBERT H.BARBOUR; PAUL R. STEVENSON; EMMA FAHEY.

(86) Pedido PCT: PCT US2009059164 de 01/10/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/042378 de 15/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/04/2011

(57) Resumo: ADITIVOS PARA REDUZIR A CAPTAÇÃO DE METAL EM COMBUSTÍVEIS. A presente invenção se refere a aditivos para combustíveis, composições de aditivos para combustíveis e composições de combustíveis, bem como a um método para alimentar um motor de combustão interna, proporcionar captação de metal reduzida pelos combustíveis onde as composições da presente invenção contêm um hidrocarboneto substituído com pelo menos duas funcionalidades carboxila na forma de ácidos ou pelo menos uma funcionalidade carboxila na forma de um anidrido.

**ADITIVOS PARA REDUZIR A CAPTAÇÃO DE METAL EM COMBUSTÍ-
VEIS**

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção se refere a aditivos de combustíveis, a composições de aditivos de combustíveis e a composições de combustíveis, bem como a um método para alimentar um motor de combustão interna, proporcionando a captação de metais oxidantes reduzida em combustíveis.

10 No passado havia incerteza com referência ao impacto da captação, ou solubilização, de determinados metais oxidantes pelo combustível no desempenho do motor. Tais questões foram avaliadas de uma maneira geral sob um ponto de vista de controle de corrosão. Entretanto, existe uma
15 evidência crescente de que a captação de metal, por exemplo, a captação de zinco, é uma questão que pode ter impacto no desempenho do motor.

Níveis mínimos de metais dissolvidos ou que são solúveis, tais como o zinco (Zn) e o cobre (Cu), nos combustíveis, tais como o combustível diesel, demonstraram
20 aumentar a incrustação do injetor. Os metais residuais como estes podem ingressar no sistema de distribuição de combustível através de contaminação, ou seja, através de captação (dissolução) de metal, pelo combustível, a partir
25 das partes de metais que fazem parte do sistema de distribuição de combustível com que o combustível entra em contacto. Por exemplo, o combustível diesel pode captar zinco a partir das superfícies de aço galvanizado nos tanques de combustível, resultando assim em níveis de zinco
30 elevados nos combustíveis, o que pode conduzir à incrustação de injetor acelerada discutida anteriormente. O zinco, e outros metais, também podem ser captados pelo combustível em decorrência do contacto dessas superfícies

que contêm metal no sistema de injeção de combustível do veículo.

Existe uma necessidade quanto a aditivos de combustível e composições de combustível que reduzam efetivamente a quantidade de captação de metal, e mais especificamente, a captação de zinco, ao mesmo tempo em que reduz ao mínimo o impacto no aditivo e nos custos e complexidade da composição de combustível.

Sumário da Invenção

10 Descobriram-se aditivos de combustível, composições de aditivos de combustível e composições de combustíveis que reduzem a quantidade da captação de metal observada em composições de combustível. A presente invenção proporciona essas composições bem como um método para reduzir a captação de metal de contaminação, tais como a captação de zinco, em composições de combustível.

De acordo com a presente invenção descobriu-se que a adição de um aditivo, que compreende um hidrocarboneto substituído com pelo menos duas funcionalidades carboxila na forma de ácidos ou pelo menos uma funcionalidade carboxila na forma de um anidrido, a uma composição de combustível resulta na redução da quantidade de captação de metais oxidantes na composição de combustível.

25 Em algumas concretizações o aditivo de hidrocarboneto substituído é um agente de acilação hidrocarbila substituído com pelo menos duas funcionalidades carboxila na forma de ácidos ou anidridos.

De acordo com algumas concretizações, o aditivo de hidrocarboneto substituído e/ou agente de acilação hidrocarbila substituído é dotado de funcionalidade diácido. Em outras concretizações o aditivo é um agente de acilação succínico. Ainda em outras concretizações, que podem ser usadas em combinação com uma ou mais das concretizações

descritas neste contexto, o grupo hidrocarbila do aditivo é derivado de poliisobutileno.

O metal, para o qual a captação está sendo reduzida, inclui metais de transição do grupo IV. Em algumas concretizações, o metal é V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ou suas combinações. Em algumas concretizações, o metal pode ser selecionado a partir do grupo que consiste de cobre, zinco, ferro, ou suas combinações. Em algumas concretizações, o metal oxidante é zinco. Em outras concretizações, o metal oxidante, para o qual a tendência da composição de combustível captar está sendo reduzida, pode ser qualquer um dos metais, ou grupos de metais, descritos anteriormente, exceto ferro.

A presente invenção também proporciona o método descrito em que o aditivo de hidrocarboneto substituído pode ser: (a) um anidrido succínico hidrocarbila substituído; (b) um anidrido succínico hidrocarbila substituído hidrolisado; ou (c) as suas combinações.

Em algumas concretizações o combustível que está sendo tratado no método é suscetível à captação de metais oxidantes em um nível maior do que 0,5 ppm quando deixado em contacto durante um período de tempo prolongado com materiais sólidos que contêm o dito metal.

O método da presente invenção também pode resultar na redução dos depósitos de injetor em um motor em que é aplicada a composição de combustível do método.

A presente invenção também proporciona uma composição de combustível que compreende: (a) um combustível; (b) um aditivo que compreende o aditivo de hidrocarboneto substituído descrito neste contexto; e (c) aditivos de desempenho adicional opcionais. A presente invenção também proporciona uma composição de aditivo de combustível que compreende: (a) um solvente opcional; (b) o aditivo de hi-

drocarboneto substituído descrito neste contexto; e (c) aditivos de desempenho adicional opcionais.

Descrição Detalhada da Invenção

Vários aspectos e concretizações preferidos serão descritos em seguida a título de ilustração não limitativa.

Campo da Invenção

A presente invenção envolve um aditivo de combustível, uma composição de aditivo de combustível, uma composição de combustível e um método para alimentar um motor de combustão interna. A invenção proporciona um método de redução de captação, e em algumas concretizações captação de zinco, em uma composição de combustível, em algumas concretizações durante a operação de um motor de combustão interna.

A composição da presente invenção pode ser usada em composições de combustível para reduzir a sua tendência para captar metais a partir das superfícies com as quais elas entram em contacto. As composições de aditivo da presente invenção também podem proporcionar detergência comparável e/ou aperfeiçoada, especificamente controle de depósitos de motor aperfeiçoado quando eles são usados nas composições de combustível. Estas características permitem o desempenho de motor aperfeiçoado, incluindo, sendo que não se fica limitado às mesmas, reduções na incrustação de injetor, perdas de potência de motor causadas por depósito reduzido, perdas de economia de combustível causadas por depósito reduzido e emissões de motor causadas por depósito reduzidas.

Aditivo de Hidrocarboneto Substituído

O aditivo de hidrocarboneto substituído da presente invenção compreende um hidrocarboneto substituído com pelo menos duas funcionalidades carboxila na forma de ácidos ou pelo menos uma funcionalidade carboxila na forma de

um anidrido. Em algumas concretizações o aditivo é um hidrocarboneto substituído com pelo menos duas funcionalidades carboxila na forma de ácidos ou anidridos. Em outras concretizações o aditivo é um agente de acilação succínico hidrocarbila substituído. Em outras concretizações o aditivo de hidrocarboneto substituído é um composto ácido dímero. Ainda em outras concretizações o aditivo de hidrocarboneto substituído da presente invenção inclui uma combinação de dois ou mais dos aditivos que se encontram descritos nesta seção.

Os aditivos de hidrocarbonetos substituídos da presente invenção, quando usados nas composições e método descritos neste contexto, reduzem a tendência das composições de combustível em que eles são usados de captarem metais.

Os aditivos de hidrocarbonetos substituídos incluem ácidos dímeros. Os ácidos dímeros são um tipo de polímero diácido derivado de ácidos graxos e/ou poliolefinas, incluindo os polialcenos descritos neste contexto, que contém funcionalidade ácida. Em algumas concretizações, o ácido dímero usado na presente invenção é derivado de poliolefinas C10 até C20, poliolefinas C12 até C18, e/ou poliolefinas C16 até C18.

Os aditivos de hidrocarbonetos substituídos incluem ácidos succínicos, halogenetos, anidridos e as suas combinações. Em algumas concretizações os agentes são ácidos ou anidridos, e em outras concretizações os agentes são anidridos, e ainda em outras concretizações os agentes são anidridos hidrolisados. O hidrocarboneto do aditivo de hidrocarboneto substituído e/ou o grupo hidrocarbila primário do agente de acilação succínico hidrocarbila substituído de uma maneira geral contém uma média de pelo menos cerca de 8, ou cerca de 30, ou cerca de 35 até cerca de 350, ou

até cerca de 200, ou até cerca de 100 átomos de carbono. De acordo com uma concretização, o grupo hidrocarbila é derivado de um polialceno.

O polialceno pode ser caracterizado por um Mn (número de peso molecular médio) de pelo menos cerca de 300. De uma maneira geral, o polialceno é caracterizado por um Mn de cerca de 500, ou cerca de 700, ou cerca de 800, ou mesmo cerca de 900 até cerca de 5000, ou até cerca de 2500, ou até cerca de 2000, ou mesmo até cerca de 1500. Em outra concretização, n varia entre cerca de 300, ou cerca de 500, ou cerca de 700 até cerca de 1200 ou até cerca de 1300.

Os polialcenos incluem homopolímeros e interpolímeros de monômeros de olefinas polimerizáveis de 2 até cerca de 16 ou até cerca de 6, ou até cerca de 4 átomos de carbono. As olefinas podem ser monoolefinas, tais como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, e 1-octeno; ou um monômero poliolefínico, tal como monômero diolefínico, tal como 1,3-butadieno e isopreno. De acordo com uma concretização, o interpolímero é um homopolímero. Um exemplo de um polímero é um polibuteno. Em um exemplo cerca de 50% do polibuteno é derivado de isobutileno. Os polialcenos são preparados por meio de procedimentos convencionais.

De acordo com uma concretização, os grupos hidrocarbila são derivados de polialcenos que têm um n de pelo menos cerca de 1300, ou cerca de 1500, ou cerca de 1600 até cerca de 5000, ou até cerca de 3000, ou até cerca de 2500, ou até cerca de 2000, ou até cerca de 1800, e o M_w/M_n varia entre cerca de 1,5 ou cerca de 1,8, ou cerca de 2, ou até cerca de 2,5 até cerca de 3,6, ou até cerca de 3,2. Em algumas concretizações o polialceno é poliisobutileno com um peso molecular de 800 até 1200. A preparação e uso de hidrocarbonetos substituídos e/ou agentes de acilação succí-

nicos substituídos, em que o hidrocarboneto e/ou substituinte é derivado de tais polialcenos encontram-se descritos na patente U.S. 4.234.435, cuja exposição fica incorporada neste contexto por referência.

5 De acordo com outra concretização, os hidrocarbonetos e/ou os agentes de acilação succínicos substituídos são preparados por meio de reação do polialceno anteriormente descrito com um excesso de anidrido maléico para proporcionar agentes de acilação succínicos substituídos, em
10 que o número de grupos succínicos para cada peso equivalente de grupo substituinte é pelo menos 1,3, ou até cerca de 1,5, ou até cerca de 1,7, ou até cerca de 1,8. De uma maneira geral o número máximo não excederá 4,5, ou até cerca de 2,5, ou até cerca de 2,1, ou até cerca de 2,0. O polialceno neste caso pode ser qualquer um daqueles descritos
15 anteriormente.

De acordo com outra concretização, o grupo hidrocarboneto e/ou hidrocarbila contém uma média de cerca de 8, ou cerca de 10, ou cerca de 12 até cerca de 40, ou até cerca de 30, ou até cerca de 24, ou até cerca de 20 átomos de
20 carbono. De conformidade com uma concretização, o grupo hidrocarbila contém uma média de cerca de 16 até cerca de 18 átomos de carbono. De acordo com outra concretização, o grupo hidrocarbila é o grupo tetrapropenila. De acordo ainda com uma concretização, o grupo hidrocarbila é um grupo
25 alquenila.

O grupo hidrocarboneto e/ou hidrocarbila pode ser derivado de uma ou mais olefinas que têm de cerca de 2 até cerca de 40 átomos de carbono ou os seus oligômeros. Estas
30 olefinas são preferentemente alfa-olefinas (por vezes referidas como mono-1-olefinas) ou alfa-olefinas isomerizadas. Exemplos das alfa-olefinas incluem etileno, propileno, butileno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-

trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-henicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, e outros assemelhados. As frações de alfa-olefinas disponíveis comercialmente que podem ser usadas incluem as alfa-olefinas C₁₅₋₁₈, alfa-olefinas C₁₂₋₁₆, alfa-olefinas C₁₄₋₁₆, alfa-olefinas C₁₄₋₁₈, alfa-olefinas C₁₆₋₁₈, alfa-olefinas C₁₆₋₂₀, alfa-olefinas C₂₂₋₂₈, e assim por diante. De acordo com uma concretização, as olefinas são alfa-olefinas C₁₆ e C₁₆₋₁₈. Adicionalmente, poderão ser usadas frações de C₃₀₊ alfa-olefinas tais como aquelas disponíveis a partir da Gulf Oil Company sob o nome Gulftene. De acordo com uma concretização, os monômeros de olefinas incluem etileno, propileno e 1-buteno.

As alfa-olefinas isomerizadas são alfa-olefinas que foram convertidas para olefinas internas. As alfa-olefinas isomerizadas adequadas para o uso neste contexto estão usualmente na forma de misturas de olefinas internas com algumas alfa-olefinas presentes. Os procedimentos para a isomerização das alfa-olefinas são amplamente conhecidos daqueles versados na técnica. Sucintamente, estes procedimentos envolvem contactar a alfa-olefina com uma resina permutadora de cátions sob uma temperatura em uma faixa de cerca de 80° a cerca de 130°C até ser alcançado o grau de isomerização desejado. Estes procedimentos encontram-se descritos, por exemplo, na patente U.S. 4.108.889 que fica incorporada neste contexto por referência.

As monoolefinas podem ser derivadas a partir do craqueamento de cera de parafina. O processo de craqueamento de cera produz olefinas líquidas C₆₋₂₀ de número tanto par quanto ímpar, das quais 85% a 90% são 1-olefinas de cadeia direta. O equilíbrio das olefinas de cera craqueada é feito de olefinas internas, olefinas ramificadas, diolefinas, aromáticos e impurezas. A destilação de olefinas li-

quidas C₆₋₂₀, obtidas a partir do processo de craqueamento de cera, produz frações (por exemplo, alfa-olefinas C₁₅₋₁₈) que são de utilidade na preparação dos agentes de acilação succínicos.

5 Outras mono-olefinas podem ser derivadas do processo de crescimento da cadeia de etileno. Este processo proporciona 1-olefinas de cadeia direta de numeração par a partir de uma polimerização de Ziegler controlada. Outros métodos para preparar as mono-olefinas incluem cloração-
10 desidrocloração de parafina e desidrogenação catalítica de parafinas.

Os procedimentos supra para a preparação de mono-olefinas são amplamente conhecidos daqueles versados na técnica e encontram-se descritos em detalhes sob o título
15 "Olefinas" na Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Supplement, Pages 632,657, Interscience Publishers, Div. of John Wiley and Son, 1971, que fica incorporada neste contexto por referência quanto às suas descrições relevantes pertinentes aos métodos para
20 preparar mono-olefinas.

Os agentes de acilação succínicos são preparados por reação das olefinas anteriormente descritas, olefinas isomerizadas ou seus oligômeros com agentes de acilação carboxílicos insaturados, tais como agentes de acilação itacônicos, citracônicos, ou maléicos sob uma temperatura de
25 cerca de 160°, ou cerca de 185°C até cerca de 240°C, ou até cerca de 210°C. Os agentes de acilação maléicos constituem o agente de acilação insaturado preferido. Os procedimentos usados para preparar os agentes de acilação são amplamente conhecidos daqueles versados na técnica e foram des-
30 critos, por exemplo, na patente U.S. 3.412.111; e Ben et al, "The Ene Reaction of Maleic Anhydride With Alcenos", J.C.S. Perkin II (1977), páginas 535-537. Estas referên-

cias ficam incorporadas neste contexto por referência quanto à sua exposição dos procedimentos para preparar os agentes de acilação expostos anteriormente. De acordo com uma concretização, o grupo alquênico é derivado de oligômeros de olefinas inferiores, ou seja, olefinas que contêm desde 5 cerca de 2 até cerca de 6, ou cerca de 4 átomos de carbono. Exemplos destas olefinas incluem etileno, propileno e butileno.

Pode-se fazer reagir a olefina, oligômero olefínico, ou polialceno com o reagente carboxílico de forma tal 10 que existe pelo menos um mol de reagente carboxílico para cada mol de olefina, oligômero olefínico, ou polialceno que reage. Preferentemente, utiliza-se um excesso de reagente carboxílico. De acordo com uma concretização, este excesso 15 está situado entre cerca de 5% até cerca de 25%. De acordo com outra concretização, o excesso é maior do que 40%, ou maior do que 50%, e ainda maior do que 70%.

As condições, ou seja, temperatura, agitação, solventes, e assemelhados, para formarem o agente de acilação succínico hidrocarbila substituído, são conhecidos daqueles versados na técnica. Exemplos de patentes que descrevem vários procedimentos para preparar agentes de acilação de utilidade incluem as patentes U.S. 3.172.892 (Le 20 Sur et al.); 3.215.707 (Rense); 3.219.666 (Norman et al); 3.231.587 (Rense); 3.912.764 (Palmer); 4.110.349 (Cohen); 25 and 4.234.435 (Meinhardt et al); e U.K. 1.440.219. As exposições destas patentes ficam incorporadas neste contexto por referência.

Em algumas concretizações os aditivos de hidrocarbonetos substituídos e/ou agentes de acilação succínicos 30 hidrocarbila substituídos adequados para o uso na presente invenção contêm funcionalidade diácido. Em outras concretizações, que podem ser usadas isoladamente ou em combina-

ção com as concretizações descritas anteriormente, o grupo hidrocarbila do agente de acilação succínico hidrocarbila substituído é derivado de poliisobutileno e a funcionalidade diácido do agente é derivada dos grupos de ácido carbó-
5 xílico, tais como ácido succínico hidrocarbila substituído.

Em algumas concretizações o agente de acilação hidrocarbila substituído compreende um ou mais grupos de anidrido succínico hidrocarbila substituído. Em algumas concretizações o agente de acilação hidrocarbila substituído compreende um ou mais grupos de anidrido succínico hi-
10 drolisado hidrocarbila substituído.

Em algumas concretizações os substituintes hidrocarbila dos agentes de acilação descritos anteriormente são derivados de homopolímeros e/ou copolímeros que contêm de
15 2 até 10 átomos de carbono. Em algumas concretizações os substituintes hidrocarbila de qualquer um dos agentes de acilação descritos anteriormente são derivados de poliisobutileno.

Os aditivos de combustível da presente invenção
20 podem ser sólidos semi-sólidos, ou líquidos (óleos) na dependência do(s) álcool(s) e/ou amina(s) particular(s) usados na sua preparação. Para o uso como aditivos em composições oleaginosas que incluem lubrificantes e composições de combustível os aditivos de combustível são vantajosamente solúveis e/ou suscetíveis de ser disperso de forma está-
25 vel nessas composições oleaginosas. Assim, por exemplo, as composições destinadas para o uso em combustíveis são tipicamente solúveis em combustível e/ou dispersáveis de forma estável em um combustível em que elas se destinam a ser u-
30 sadas. Da maneira que é utilizado neste relatório e nas reivindicações anexas, o termo "solúvel em combustível" não significa necessariamente que todas as composições em questão são miscíveis ou solúveis em todas as proporções em to-

dos os combustíveis. Em vez disso, destina-se a significar que a composição é solúvel em um combustível (hidrocarboneto, não hidrocarboneto, misturas, e outros) em que se destina a funcionar em uma extensão que permita que a solução
5 exiba uma ou mais das propriedades desejadas. De forma assemelhada, não é necessário que essas "soluções" sejam soluções autênticas no sentido estrito físico ou químico. Em vez disso, elas podem ser micro-emulsões ou dispersões coloidais que, para o propósito desta invenção, exibem propriedades
10 suficientemente próximas daquelas apresentadas pelas soluções autênticas, para propósitos práticos, permutáveis com elas dentro do contexto desta invenção.

Tal como indicado anteriormente, os aditivos de captação anti-metal desta invenção são de utilidade como
15 aditivos para combustíveis, em que eles também podem funcionar como detergentes. Os aditivos de combustível da presente invenção podem estar presentes em composições de combustível sob de 1 até 10.000 ppm (onde ppm é calculado em uma base de peso:peso). Em concretizações adicionais, o
20 aditivo de combustível encontra-se presente nas composições de combustível em faixas com limites inferiores de 1, 3, 5, 10, 50, 100, 150 e 200 ppm e limites superiores de 10.000, 7.500, 5.000, e 2.500 onde qualquer limite superior pode ser combinado com qualquer limite inferior para proporcionar
25 uma faixa para o aditivo de combustível presente nas composições de combustíveis.

Considera-se que os aditivos da presente invenção podem formar sais ou outros complexos e/ou derivados, quando interagindo com outros componentes das composições em
30 que eles são usados. Essas formas destes aditivos fazem igualmente parte da presente invenção e estão incluídas na concretização descrita neste contexto. Alguns dos agentes de acilação succínicos da presente invenção e os processos

para preparar os mesmos encontram-se expostos nas patentes U.S. N°s. 5.739.356; 5.777.142; 5.786.490; 5.856.524; 6.020.500; e 6.114.547 que ficam incorporadas neste contexto por referência. Outros métodos para a preparação do agente de acilação hidrocarbila substituído podem ser encontrados nas patentes U.S. N°s. 5.912.213; 5.851.966; e 5.885.944 que ficam incorporadas neste contexto por referência. Em algumas concretizações os agentes de acilação succínicos da presente invenção são preparados por processos térmicos e/ou processo isento de cloro somente, tal como descrito na EP0355895 que fica incorporada neste contexto por referência.

Composições de Aditivos de Combustíveis

A composição de aditivo de combustível da presente invenção compreende o aditivo de combustível descrito anteriormente e compreende ainda um solvente e/ou um ou mais aditivos de desempenho adicionais. Estas composições de aditivos, também conhecidas como concentrados e/ou concentrados de aditivos, podem ser usadas para preparar composições de combustível pela adição da composição de aditivo a um combustível não aditivado.

Os solventes adequados para o uso na presente invenção incluem solventes de hidrocarbonetos que proporcionam a compatibilidade e/ou homogeneidade da composição de aditivo e para facilitar o seu manuseio e transferência e podem incluir um combustível tal como descrito adiante. O solvente pode ser um hidrocarboneto alifático, um hidrocarboneto aromático, uma composição que contém oxigênio, ou uma mistura das mesmas. Em algumas concretizações o ponto de inflamação do solvente é de uma maneira geral cerca de 25°C ou mais alto. Em algumas concretizações o solvente de hidrocarboneto é uma nafta aromática que é dotada de um ponto de inflamação superior a 62°C ou uma nafta aromática

dotada de um ponto de inflamação de 40°C ou um querosene com um teor aromático de 16% dotado de um ponto de inflamação superior a 62°C.

Os hidrocarbonetos alifáticos incluem várias frações de ponto de ebulição da nafta e do querosene que têm uma maioria de componentes alifáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos incluem benzeno, tolueno, xilenos e várias frações de ponto de ebulição da nafta e do querosene que têm uma maioria de componentes aromáticos. Os álcoois são usualmente álcoois alifáticos que são dotados de cerca de 2 até 10 átomos de carbono e incluem etanol, 1-propanol, álcool isopropílico, 1-butanol, álcool isobutílico, álcool amílico, e 2-metil-1-butanol.

A composição que contém oxigênio pode incluir um álcool, uma cetona, um éster de um ácido carboxílico, um glicol e/ou um poliglicol, ou uma mistura dos mesmos. O solvente em uma concretização da invenção será substancialmente isento de enxofre tendo um teor de enxofre, em diversos casos, que é inferior a 50 ppm, 25 ppm, inferior a 18 ppm, inferior a 10 ppm, inferior a 8 ppm, inferior a 4 ppm, ou inferior a 2 ppm. O solvente pode estar presente na composição de concentrado de aditivo em de 0 até 99 por cento, em peso, e em outros casos em de 3 até 80 por cento, em peso, ou 10 até 70 por cento, em peso. O modificador de fricção da presente invenção e os aditivos de desempenho adicionais tomados separadamente ou em combinação podem estar presentes na composição de concentrado de aditivo sob 0,01 até 100 por cento, em peso, e em outros casos, podem estar presentes sob 0,01 até 95 por cento, em peso, sob 0,01 até 90 por cento, em peso, ou sob 0,1 até 80 por cento, em peso.

Conforme permitido pelas variações expostas anteriormente neste caso, de acordo com uma concretização, o

concentrado de aditivo pode compreender o aditivo de combustível da presente invenção e ser substancialmente isento de qualquer solvente adicional. Nestas concretizações, o concentrado de aditivo que contém o aditivo de combustível da presente invenção é puro, pelo fato de que não contém qualquer solvente adicional acrescentado para aperfeiçoar as características de manuseio do material do concentrado, tal como a sua viscosidade.

Em diversas concretizações da invenção a composição de combustível, concentrado de aditivo de combustível, e/ou o próprio aditivo de combustível são substancialmente isentos de ou isentos de pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de enxofre, fósforo, cinza sulfatada, e suas combinações, e em outras concretizações a composição de combustível contém menos do que 50 ppm, 20 ppm, menos do que 15 ppm, menos do que 10 ppm, ou menos do que 1 ppm de qualquer um ou de todos estes elementos.

Em uma concretização da invenção, a composição de concentrado de aditivo, ou a composição de combustível que contém o aditivo de combustível da presente invenção, pode ser preparada por mistura dos componentes da composição sob temperatura ambiente até temperaturas elevadas, usualmente até 60°C até a composição ficar homogênea.

Os aditivos de desempenho adicionais que podem ser incluídos nas composições de aditivos da presente invenção encontram-se descritos adiante.

O Combustível

A composição de combustível da presente invenção compreende o aditivo de combustível descrito anteriormente e um combustível líquido, e é de utilidade para alimentar um motor de combustão interna. O combustível também pode ser um componente das composições de aditivos descritas anteriormente.

É geralmente aceito na indústria que muitos tipos de combustível comercial, particularmente os combustíveis diesel e/ou biocombustíveis do mercado, têm a capacidade de captar, ou solubilizar, um certo nível de metal oxidante quando colocados em contacto direto superfícies de metal suscetível. Existe igualmente evidência de que a maior parte, se não todos os combustíveis, particularmente os combustíveis diesel do mercado têm uma certa tendência para captar metais. É igualmente reconhecido que muitos aditivos de combustível podem aumentar a tendência de o combustível captar metais oxidantes no combustível e composições de aditivos de combustível em que eles são usados. A presente invenção reduz a propensão da captação de metais oxidantes nessas composições de combustíveis e aditivos de combustíveis.

Em algumas concretizações, os combustíveis adequados para o uso na presente invenção incluem quaisquer combustíveis disponíveis comercialmente, e em algumas concretizações quaisquer combustíveis diesel e/ou biocombustíveis disponíveis comercialmente. Em outras concretizações, os combustíveis adequados para o uso na presente invenção incluem quaisquer combustíveis disponíveis comercialmente que são suscetíveis à captação de metal, e em algumas concretizações quaisquer combustíveis diesel e/ou biocombustíveis disponíveis comercialmente suscetíveis à captação de metal.

Ainda em outras concretizações, os combustíveis adequados para o uso na presente invenção são quaisquer combustíveis, ou quaisquer combustíveis diesel e/ou biocombustíveis, que são suscetíveis à captação de metais oxidantes até um nível maior do que 0,5 ppm quando deixados durante um período de tempo prolongado com materiais sólidos que contêm o dito metal. Em algumas concretizações o tempo

de exposição envolvido é maior do que 72 horas, maior do que 48 horas, ou maior do que 24 horas.

A presente invenção inclui composições de combustível e composições de concentrado de aditivo de combustível que podem conter combustível. O combustível usado nestas composições pode exibir ou não uma propensão para captar metal oxidante, e podem, com efeito, ser qualquer um dos combustíveis descritos neste pedido de patente ou suas combinações. O combustível usado nestas composições não precisa ser o mesmo combustível ao qual o aditivo da presente invenção pode ser adicionado nos métodos aqui descritos. Ou seja, o aditivo da presente invenção pode estar presente em uma composição que também compreende um combustível. Este combustível pode exibir ou não uma propensão para captar metal oxidante. A composição que contém aditivo pode ser então adicionada a um combustível e/ou composição de aditivo de combustível. A identidade do combustível presente nesta composição é independente da identidade do componente de combustível opcional na composição que contém aditivo. A propensão de captação de metal oxidante do combustível e/ou composição de aditivo de combustível pode ser um resultado das propriedades do combustível e/ou das propriedades de um ou mais dos aditivos presentes no combustível e /ou composição de aditivo. A adição das composições que contêm aditivo, como descrito no método e composições da presente invenção resulta em uma redução da propensão de captação de metal oxidante do combustível e/ou composições de aditivo de combustível.

A descrição que se segue dos tipos de combustíveis adequados para o uso na presente invenção refere-se ao combustível que pode estar presente nas composições que contêm aditivo da presente invenção, bem como no combustível e/ou nas composições de aditivo de combustível aos

quais as composições que contêm aditivo podem ser adicionadas.

Os combustíveis adequados para o uso na presente invenção não são demasiadamente limitados. De uma maneira
5 geral, os combustíveis adequados são normalmente líquidos sob condições ambiente, por exemplo, temperatura ambiente (20 até 30°C). O combustível líquido pode ser um combustível de hidrocarboneto, um combustível não de hidrocarbonetos, ou uma mistura dos mesmos.

10 O combustível de hidrocarbonetos pode ser um destilado de petróleo, incluindo uma gasolina tal como definida pela especificação ASTM D4814 ou um combustível diesel tal como definido pela especificação ASTM D975. Em uma concretização da invenção o combustível líquido é uma gasolina,
15 e de acordo com uma concretização o combustível líquido é uma gasolina sem chumbo. De acordo com outra concretização desta invenção o combustível líquido é um combustível diesel. O combustível de hidrocarbonetos pode ser um hidrocarboneto preparado por um processo de gás para
20 líquido de modo a incluir, por exemplo, hidrocarbonetos preparados por um processo, tal como o processo Fischer-Tropsch. Em algumas concretizações, o combustível usado na presente invenção é um combustível diesel, um combustível de biodiesel, ou suas combinações

25 O combustível não de hidrocarbonetos pode ser uma composição que contém oxigênio, frequentemente chamada de um oxigenado, que inclui um álcool, um éter, uma cetona, um éster de um ácido carboxílico, um nitroalcano, ou uma mistura dos mesmos. Os hidrocarbonetos não combustíveis podem
30 incluir, por exemplo, metanol, etanol, metil t-butil éter, metil etil cetona, óleos e/ou gorduras transesterificados provenientes de plantas e animais, tais como éster metílico de colza e éster metílico de soja, e nitrometano.

As misturas de combustíveis de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos podem incluir, por exemplo, gasolina e metanol e/ou etanol, combustível diesel e etanol, e combustível diesel e um óleo vegetal transesterificado, tal como éster metílico de colza e outros combustíveis bioderivados. Em uma concretização da invenção o combustível líquido é uma emulsão de água em um combustível de hidrocarbonetos, um combustível de não hidrocarbonetos, ou uma mistura dos mesmos. Em diversas concretizações desta invenção o combustível líquido pode ser dotado de um teor de enxofre em uma base em peso que é de 5000 ppm ou menos, 1000 ppm ou menos, 300 ppm ou menos, 200 ppm ou menos, 30 ppm ou menos, ou 10 ppm ou menos.

O combustível líquido da invenção encontra-se presente em uma composição de combustível em uma quantidade principal que é de uma maneira geral maior do que 95%, em peso, e em outras concretizações encontra-se presente em mais do que 97%, em peso, mais do que 99,5%, em peso, ou mais do que 99,9%, em peso.

20 Aditivos de Desempenho Adicionais

As composições de aditivos e composições de combustíveis da presente invenção podem compreender ainda um ou mais aditivos de desempenho adicionais. Os aditivos de desempenho adicionais podem ser adicionados a uma composição de combustível na dependência de vários fatores que incluem o tipo de motor de combustão interna e o tipo de combustível que está sendo usado nesse motor, a qualidade do combustível, e as condições de serviço sob as quais o motor está sendo operado.

30 Em algumas concretizações, os aditivos de desempenho adicionais descritos neste contexto podem aumentar a tendência de uma composição de combustível captar metais, tais como zinco. O uso da presente invenção nessas situa-

ções pode reduzir e/ou eliminar este impacto dos aditivos adicionais.

Os aditivos de desempenho adicionais podem incluir: um antioxidante, tal como um fenol impedido ou derivado do mesmo e/ou uma diarilamina ou derivado da mesma, um inibidor de corrosão, tal como um ácido alquenilsuccínico, e/ou um aditivo detergente/dispersante, tal como um detergente que contém polieteramina ou nitrogênio, que inclui, sendo que não se fica limitado aos mesmos, dispersantes de amina PIB, dispersantes de sal quaternário e dispersantes de succinimida, incluindo derivados de dispersantes de succinimida, tais como seus sais de amônio quaternário.

Os aditivos de desempenho adicional também podem incluir: um agente de melhoramento de fluxo a frio, tal como um copolímero esterificado de anidrido maléico e estireno e/ou um copolímero de etileno e acetato de vinila, um inibidor de espuma tal como um fluido de silicone; um desmulsionador tal como um álcool polialcoxilado; um agente lubrificante tal como um ácido carboxílico graxo; um desativador de metal tal como um triazol aromático ou derivado do mesmo, incluindo sendo que não se fica limitado ao mesmo benzotriazol; e/ou aditivo de recessão de sede de válvula, tal como um sal de alfossuccinato de metal alcalino.

Os antiespumantes adequados também incluem silícones orgânicos tais como polidimetil siloxano, polietilsiloxano, polidietilsiloxano, poliacrilatos e polimetacrilatos, trimetil-trifluoro-propilmetil siloxano e outros semelhantes.

Os aditivos adicionais também podem incluir um biocida; um agente anti-estático, um degelador, um fluidificante tal como um óleo mineral e/ou uma poli(alfa-olefina) e/ou a poliéter, e um agente de melhoramento de combustão, tal como um melhorador de octano ou cetano.

Os aditivos de desempenho adicionais, que podem estar presentes na composição de aditivo de combustíveis e composições de combustível da presente invenção, também incluem di-éster, di-amida, éster-amida, e modificadores de fricção de éster-imida preparados pela reação de um ácido dicarboxílico (tal como ácido tartárico) e/ou um ácido tricarboxílico (tal como ácido cítrico), com uma amina e/ou álcool, opcionalmente na presença de um catalisador de esterificação conhecido. Estes modificadores de fricção, freqüentemente derivados de ácido tartárico, ácido cítrico, ou seus derivados, podem ser derivados de aminas e/ou álcoois que são ramificados de maneira que o próprio modificador de fricção tem quantidades significativas de grupos hidrocarbila ramificados presentes dentro da sua estrutura. Exemplos de álcoois ramificados adequados usados para preparar estes modificadores de fricção incluem 2-etilexanol, isotridecanol, álcoois de Guerbet, ou as suas misturas.

Os aditivos de desempenho adicionais podem compreender um dispersante que contém nitrogênio de TBN elevado, tal como um dispersante de succinimida, que é o produto de condensação de um anidrido succínico hidrocarbila substituído com uma poli(alquilenamina). Os dispersantes de succinimida são amplamente conhecidos na técnica da formulação de lubrificantes. Essas moléculas são comumente derivadas da reação de um agente de acilação de alquenila com uma poliamina, e uma ampla variedade de encadeamentos entre as duas metades é possível incluindo uma estrutura de imida simples, bem como uma variedade de amidas e sais de amônio quaternário. Dispersantes de succinimida encontram-se mais amplamente descritos nas patentes U.S. 4.234.435 e 3.172.892. Esses materiais também podem conter ligações de éster ou funcionalidade de éster.

Outra classe de dispersante que contém nitrogênio

consiste nas bases de Mannich. Estes são materiais que são formados pela condensação de um fenol alquila substituído de peso molecular mais elevado, uma poliamina de alquilenos, e um aldeído tal como formaldeído. Tais materiais encontram-se descritos de forma mais detalhada na patente U.S. 3.634.515.

Outros dispersantes que contêm nitrogênio incluem aditivos dispersantes poliméricos, que são de uma maneira geral polímeros baseados em hidrocarbonetos que contêm funcionalidade polar para transmitir características de dispersão ao polímero.

Uma amina é empregada tipicamente no preparo do dispersante que contêm nitrogênio de TBN elevado. Pode ser usada uma ou mais poli(alquilenamina)s, e estas podem compreender uma ou mais poli(etilenoamina)s que têm de 3 a 5 unidades de etileno e de 4 a 6 nitrogênios. Tais materiais incluem trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), e pentaetilenohexamina (PEHA). Tais materiais são tipicamente disponíveis comercialmente como misturas de vários isômeros que contêm um número de série de unidades de etileno e átomos de nitrogênio, bem como uma variedade de estruturas isoméricas, incluindo várias estruturas cíclicas. A poli(alquilenamina) pode compreender similarmente aminas de peso molecular relativamente mais alto conhecidas na indústria como destilação de etileno amina.

Os aditivos de desempenho adicionais podem compreender um sal quaternário que compreende o produto de reação de: (i) pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste de: (a) o produto de condensação de um agente de acilação hidrocarbila substituído e um composto que tem um átomo de oxigênio ou nitrogênio capaz de condensação com o dito agente de acilação e o dito produto de condensação tendo ainda um grupo amino terciário; (b) uma

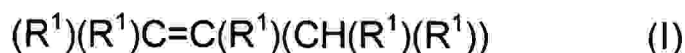
amina polialceno substituída tendo pelo menos um grupo amino terciário; e (c) um produto de reação de Mannich tendo um grupo amino terciário, sendo o dito produto de reação de Mannich preparado a partir da reação de um fenol hidrocarbila substituído, um aldeído, e uma amina; e (ii) um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário do compostos (i) para um nitrogênio quaternário, em que o agente de quaternização é selecionado a partir do grupo que consiste de sulfatos de dialquila, halogenetos de benzila, carbonatos hidrocarbila substituídos; epóxidos de hidrocarbila em combinação com um ácido ou as suas misturas.

De acordo com uma concretização o sal quaternário compreende o produto de reação de (i) pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste de: uma amina polialceno substituída tendo pelo menos um grupo amino terciário e/ou um produto de reação de Mannich dotado de um grupo amino terciário; e (ii) um agente de quaternização.

De acordo com outra concretização o sal quaternário compreende o produto de reação de (i) o produto de reação de um anidrido succínico e uma amina; e (ii) um agente de quaternização. Em tais concretizações, o anidrido succínico pode ser derivado de poliisobutileno e um anidrido, onde o poliisobutileno tem um número de peso molecular médio de cerca de 800 até cerca de 1600. Em algumas concretizações o anidrido succínico é isento de cloro.

Em algumas concretizações, o agente de acilação hidrocarbila substituído do componente (i)(a) descrito anteriormente é o produto de reação de um hidrocarboneto de cadeia longa, de uma maneira geral uma poliolefina substituída com um reagente de ácido carboxílico mono-insaturado, tal como (1) ácido dicarboxílico C_4 até C_{10} mono-insaturado tal como ácido fumárico, ácido itacônico, ácido maléico;

(2) derivados de (1) tais como anidridos mono- ou di-
 ésteres derivados de álcool C₁ até C₅ de (1); (3) ácido mo-
 nocarboxílico C₃ até C₁₀ mono-insaturado, tais como ácido
 5 acrílico e ácido metacrílico; ou (4) derivados de (3) tais
 como ésteres derivados de álcool C₁ até C₅ de (3) com qual-
 quer composto que contém uma ligação olefínica representa-
 da pela fórmula geral:



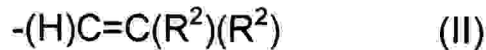
em que cada R¹ é independentemente hidrogênio ou um grupo
 10 hidrocarbila.

Os polímeros de olefinas para reação com os áci-
 dos carboxílicos mono-saturados podem incluir polímeros que
 compreendem uma grande quantidade molar de C₂ até C₂₀, por
 exemplo, monoolefina C₂ até C₅. Tais olefinas incluem eti-
 15 leno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, octeno-1,
 ou estireno. Os polímeros podem ser homopolímeros tais co-
 mo poliisobutileno, bem como copolímeros de duas ou mais de
 tais olefinas, tais como copolímeros de; etileno e propile-
 no; butileno e isobutileno; propileno e isobutileno. Ou-
 20 tros copolímeros incluem aqueles em que uma quantidade mo-
 lar menor dos monômeros de copolímero, por exemplo, 1 até
 10 mols % é uma diolefina C₄ até C₁₈, por exemplo, um copo-
 límero de isobutileno e butadieno; ou um copolímero de eti-
 leno, propileno e 1,4-hexadieno.

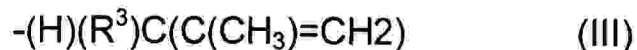
25 De acordo com uma concretização, pelo menos um R
 da fórmula (I) é derivado de polibuteno, isto é, polímeros
 de olefinas C₄, incluindo 1-buteno, 2-buteno e isobutileno.
 Os polímeros C₄ podem incluir poliisobutileno. De acordo
 com outra concretização, pelo menos um R da fórmula (I) é
 30 derivado de polímeros de etileno-alfa olefina, incluindo
 polímeros de etileno-propileno-dieno. Copolímeros de eti-
 leno-alfa olefina e terpolímeros de etileno-olefina inferi-
 or-dieno encontram-se descritos em numerosos documentos de

patentes, incluindo a publicação de patente europeia EP0279863 e as seguintes patentes dos 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; 4.937.299; 5.324.800, cada uma das quais fica incorporada neste contexto por referência quanto às exposições relevantes destes polímeros baseados em etileno.

De acordo com outra concretização, as ligações olefinicas da fórmula (I) são predominantemente grupos vinilideno, representados pelas seguintes fórmulas:



em que R^2 é um grupo hidrocarbila, e em algumas concretizações os dois grupos R^2 são grupos metila, e



em que R^3 é um grupo hidrocarbila.

De acordo com uma concretização, o teor de vinilideno da fórmula (I) pode compreender pelo menos cerca de 30 mols % de grupos vinilideno, pelo menos cerca de 50 mols % de grupos vinilideno, ou pelo menos cerca de 70 mols % de grupos vinilideno. Esses materiais e métodos para os preparar encontram-se descritos nas patentes U.S. N°s. 5.071.919; 5.137.978; 5.137.980; 5.286.823. 5.408.018. 6.562.913. 6.683.138. 7.037.999 e publicações U.S. N°s. 20040176552A1, 20050137363 e 20060079652A1, que ficam expressamente incorporadas neste contexto por referência, sendo tais produtos disponíveis comercialmente a partir da BASF, sob o nome comercial GLISSOPAL® e pela Texas Petrochemicals LP, sob o nome comercial TPC 1105™ e TPC 595™.

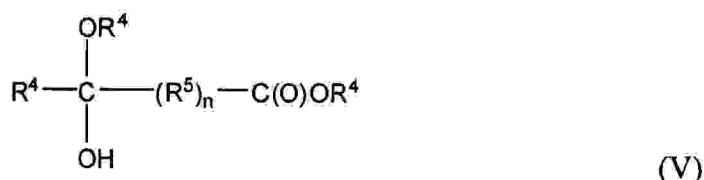
Os métodos para preparar os agentes de acilação hidrocarbila substituídos a partir da reação do reagente de ácido carboxílico mono-insaturado e do composto da fórmula (I) são amplamente conhecidos na técnica e encontram-

se expostos nas seguintes patentes: patentes U.S. N°s. 3.361.673 e 3.401.118 para fazer com que ocorra uma reação "ene" térmica; patentes U.S. N°s. 3.087.436; 3.172.892; 3.272.746. 3.215.707; 3.231.587; 3.912.764; 4.110.349; 5 4.234.435; 6.077.909; 6.165.235 e ficam incorporadas neste contexto por referência.

De acordo com outra concretização, o agente de acilação hidrocarbila substituído pode ser preparado a partir da reação de pelo menos um reagente carboxílico representado pelas seguintes fórmulas:



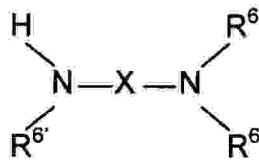
e



em que cada R^4 é independentemente H ou um grupo hidrocarbila, e cada R^5 é um grupo hidrocarbilenos divalente e n é 0 ou 1 com qualquer composto que contém uma ligação de olefina como representada pela fórmula (I). Os compostos e processos para preparar estes compostos encontram-se expostos nas patentes U.S. N°s. 5.739.356; 5.777.142; 5.786.490; 20 5.856.524; 6.020.500; e 6.114.547 que ficam incorporadas neste contexto por referência.

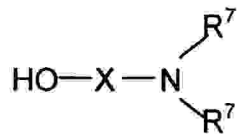
Outros métodos para preparar o agente de acilação hidrocarbila substituído podem ser encontrados nas seguintes referências, patentes U.S. N°s. 5.912.213; 5.851.966; e 25 5.885.944 que ficam incorporadas neste contexto por referência.

O composto que tem um átomo de oxigênio ou nitrogênio capaz de condensação com o agente de acilação e que tem ainda um grupo amino terciário pode ser representado 30 pelas seguintes fórmulas:



(VI)

em que X é um grupo alquilenos que contém cerca de 1 até
cerca de 4 átomos de carbono; e em que cada R⁶ é independen-
tamente um grupo hidrocarbila, e R^{6'} pode ser hidrogênio
5 ou um grupo hidrocarbila.



(VII)

em que X é um grupo alquilenos que contém cerca de 1 até
cerca de 4 átomos de carbono; e em que cada R⁷ é independen-
tamente um grupo hidrocarbila.

10 Exemplos dos compostos que contém nitrogênio ou
oxigênio capazes de condensação com o agente de acilação e
tendo ainda um grupo amino terciário podem incluir, sendo
que não se fica limitado aos mesmos: etilenodiamina, 1,2-
propilenodiamina, 1,3-propileno diamina, as butilenodiami-
15 nas isoméricas, pentanodiaminas, hexanodiaminas, heptanodi-
aminas, dietilenotriamina, dipropilenotriamina, dibutileno-
triamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, pen-
taetilenohexamina, hexametilenotetramina, e
bis(hexametileno) triamina, os diaminobenzenos, as diamino-
20 piridinas ou suas misturas. Além disso, também podem ser
usados compostos que contém nitrogênio ou oxigênio que po-
dem ser alquilados para conter um grupo amino terciário.
Exemplos dos compostos que contém nitrogênio ou oxigênio
capazes de condensação com o agente de acilação depois de
25 serem alquilados para terem um grupo amino terciário podem
incluir, sendo que não se fica limitado aos mesmos: dimeti-
laminopropilamina, N,N-dimetil-aminopropilamina, N,N-
diethyl-aminopropilamina, N,N-dimetil-aminoetilamina ou as

suas misturas. Os compostos que contêm nitrogênio ou oxigênio capazes de condensação com o agente de acilação e que têm ainda um grupo amino terciário podem incluir ainda compostos heterocíclicos aminoalquila substituídos, compostos heterocíclicos tais como 1-(3-aminopropil)imidazol e 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina, 3'3-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Outro tipo de compostos que contêm nitrogênio ou oxigênio capazes de condensação com o agente de acilação e tendo um grupo amino terciário incluem alcanolaminas incluindo, sendo que não se fica limitado aos mesmos, trietanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxiethyl)amina, ou as suas misturas.

Exemplos de sal de amônio quaternário e métodos para preparar os mesmos encontram-se descritos nas seguintes patentes, as quais ficam incorporadas neste contexto por referência, US 4.253.980. US 3.778.371. US 4.171.959. US 4.326.973. US 4.338.206. e US 5.254.138.

Os aditivos de desempenho adicionais podem ser cada um adicionados diretamente ao aditivo e/ou às composição de combustíveis da presente invenção, mas eles devem ser de uma maneira geral misturados com o aditivo de combustível para formar uma composição de aditivo, ou concentrado, que é então misturada com o combustível para resultar em uma composição de combustível. As composições de concentrado de aditivo encontram-se descritas anteriormente de forma mais detalhada.

Em algumas concretizações, estes aditivos de desempenho adicionais descritos anteriormente podem ser a causa e/ou um fator contribuinte para a propensão de um combustível captar metal oxidante em uma composição de combustíveis em que eles são usados. Em outras concretiza-

ções, os aditivos descritos anteriormente podem não ter impacto nas propriedades de captação de metal de uma composição de combustível em que eles são usados. Em ambos os casos, as composições de aditivo e métodos da presente invenção podem contrariar o efeito potencial destes aditivos e 5 reduzir a tendência das composições de combustível captarem metais, quer essa tendência seja causada, exacerbada por, ou não altere de forma significativa, os aditivos de desempenho adicionais descritos anteriormente.

10 Aplicação Industrial

De acordo com uma concretização a invenção é de utilidade para um combustível líquido e/ou para a operação de um motor de combustão interna, incluindo seja motores de ignição por compressão ou motores de ignição por centelha. 15 O motor de combustão interna inclui motores de 2 tempos ou de 4 tempos alimentados com gasolina, diesel, um gás natural, uma mistura de gasolina/álcool ou qualquer um dos combustíveis descritos nas seções anteriores. Os motores de ignição por compressão incluem os motores comerciais leves e motores diesel de trabalho pesado. Os motores com igni- 20 ção por centelha incluem os motores a gasolina com injeção por orifício e injeção direta.

Em outras concretizações a invenção é de utilidade em composições de aditivo em que o aditivo de combustível e métodos descritos anteriormente reduzem a captação de metal nas composições de combustível, prevenindo assim ní- 25 veis elevados dos metais, tais como zinco, no combustível.

Ainda em outras concretizações, as composições de aditivo da presente invenção podem ser usadas em uma composição de lubrificação de maneira tal que os aditivos estão 30 presentes no sistema de lubrificação do motor. Os aditivos também podem entrar na câmara de combustão do motor durante a operação do motor pela transferência de pequenas quanti-

dades da composição de lubrificação que contém o aditivo para a câmara de combustão devido ao fenômeno referido como "rajada" onde a composição de lubrificação, e neste caso a composição de aditivo, passa em torno das cabeças dos pistões dentro do cilindro, movendo-se do sistema de lubrificação do motor para dentro da câmara de combustão.

Em algumas concretizações os métodos e/ou composições da presente invenção proporcionam uma redução na captação de metal de pelo menos 5%, pelo menos 20% ou ainda pelo menos 50%. Em algumas destas concretizações a redução é com relação ao resultado do dia 7 e/ou resultado do dia 14 do procedimento de teste usado nos exemplos adiante. Em outras concretizações os métodos e/ou composições da presente invenção asseguram que o nível de metal da composição de combustível não suba além de 10 ppm, 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, 0,3 ppm ou mesmo 0,1 ppm do teor de metal. Em algumas destas concretizações a redução é em relação ao resultado do dia 7 e/ou dia 14 do procedimento de teste usado nos exemplos expostos adiante. Em algumas concretizações, os métodos e/ou composições da presente invenção, quando avaliados nos 7 dias pelo teste descrito nos exemplos adiante, proporcionam uma redução nos níveis de metal de pelo menos 30%, ou pelo menos 80% e/ou asseguram que os níveis de metal não se elevem acima de 1 ppm. Em algumas concretizações, os métodos e/ou composições da presente invenção, quando avaliados nos 14 dias pelo teste descrito nos exemplos expostos adiante, proporcionam uma redução nos níveis de metal de pelo menos 40%, ou pelo menos 80% e/ou asseguram que os níveis de metal não se elevem acima de 8 ppm, ou mesmo 1 ppm.

A presente invenção inclui o uso do hidrocarboneto substituído e/ou agente de acilação hidrocarbila substituído descritos neste contexto como aditivos nas composi-

ções de combustível, bem como o próprio aditivo e o combustível e composições de aditivo de combustível que contêm o dito aditivo. Os aditivos da presente invenção podem ser distribuídos às composições de combustíveis e/ou composições de aditivos de combustível em qualquer um dos meios conhecidos na técnica e o sincronismo do aditivo não é limitado. Em outras palavras, o aditivo da presente invenção pode ser adicionado a uma composição de combustível antes, durante, ou depois da produção e/ou mistura do combustível e/ou composição de aditivo. O aditivo da invenção pode ser adicionado ao combustível e/ou composição de aditivo antes, durante, ou depois da adição de outros aditivos de desempenho que possam ser usados nas composições. O aditivo da invenção pode ser adicionado como um tratamento superior ao combustível e/ou composições de aditivo ou ser incorporado na produção e/ou distribuição do combustível e/ou composições de aditivos em que ele é usado.

Da maneira que é utilizado neste contexto, o termo "substituinte de hidrocarbila" ou "grupo hidrocarbila" é usado no seu sentido normal, que é amplamente conhecido daqueles versados na técnica. Especificamente, ele refere-se a um grupo que tem um átomo de carbono vinculado diretamente ao restante da molécula e que tem caráter predominantemente de hidrocarboneto. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem: substituintes de hidrocarboneto, ou seja, substituintes alifáticos (por exemplo, alquila ou alquenila), alicíclicos (por exemplo, cicloalquila, cicloalquenila), e substituintes aromáticos-, alifáticos-, e aromáticos alicíclicos-substituídos, bem como substituintes cíclicos em que o anel é completado através de outra parte da molécula (por exemplo, dois substituintes em conjunto formam um anel); substituintes hidrocarboneto substituídos, ou seja, substituintes que contêm grupos não hidrocarboneto que, no con-

texto desta invenção, não alteram a natureza predominantemente de hidrocarboneto do substituinte (por exemplo, halo (especialmente cloro e flúor), hidroxila, alcoxila, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, e sulfoxila); substituintes hétero, ou seja, substituintes os quais, muito embora sendo dotados de um caráter predominantemente de hidrocarboneto, no contexto desta invenção, contêm outro que não carbono no anel ou cadeia de outro modo composta de átomos de carbono. Os heteroátomos incluem enxofre, oxigênio, nitrogênio, e abrangem substituintes tais como piridila, furila, tienila e imidazolila. De uma maneira geral, não mais do que dois, preferentemente não mais do que um, substituinte não hidrocarboneto estará presente para cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbila; tipicamente, não haverá qualquer substituinte não hidrocarboneto no grupo hidrocarbila.

É sabido que alguns dos materiais descritos anteriormente podem interagir na formulação final, de maneira que os componentes da formulação final podem ser diferentes daqueles que são inicialmente adicionados. Por exemplo, ions de metal (de, por exemplo, um detergente) podem migrar para outros sítios ácidos ou aniônicos de outras moléculas. Além disso, os agentes de acilação e/ou aditivos hidrocarboneto substituídos da presente invenção podem formar sais ou outros complexos e/ou derivados, quando interagem com outros componentes das composições em que eles são usados. Os produtos assim formados, incluindo os produtos formados no emprego da composição da presente invenção no seu uso pretendido, podem não ser suscetíveis de fácil descrição. Não obstante, todas essas modificações e produtos de reação estão incluídos dentro do escopo da presente invenção; a presente invenção abrange a composição preparada pela mistura dos componentes descritos anteriormente.

EXEMPLOS

A invenção será ilustrada ainda pelos exemplos seguintes, que estabelece concretizações particularmente vantajosas. Embora os exemplos sejam proporcionados para 5 ilustrar a presente invenção, eles não têm por finalidade limitar a mesma.

Exemplo Conjunto 1 - Combustível tratado com um dispersante de succinimida.

Um combustível diesel de certificação EU, conhecido como RF-06, é tratado com 200 ppm de um dispersante de succinimida disponível comercialmente. Sete cilindros graduados de 500 ML são preparados para teste pela colocação em cada um deles de uma seção de 4 cm de uma haste de Zn Goodfellow ZN007902, tendo um comprimento de 200 mm e um 15 diâmetro de 2,0 mm. O peso de cada seção de haste é registrado e adiciona-se uma quantidade de combustível a cada cilindro de maneira que a mistura combinada da composição de combustível e haste de zinco é 1%, em peso, de zinco. Cada cilindro é carregado com uma quantidade ligeiramente 20 diferente de combustível para assegurar que o teor de zinco de cada amostra seja o mesmo. Uma das sete amostras (1-1) é mantida como uma linha de base. As outras amostras (1-2 to 1-7) são cada uma delas tratadas independentemente sob 200 ppm com um aditivo adicional, tal como ilustrado na ta- 25 bela exposta em seguida.

Tabela 1 - Aditivos Adicionais Adicionados às Amostras de Teste

<i>Amostra</i>	<i>Aditivo Adicional (a 200 ppm no Combustível)</i>
1-1	Nenhum - Linha de base
1-2	~1000 MW Hydrolyzed PIBSA - Anidrido succínico de poliisobutileno hidrolisado em que o poliisobutileno tem um número de peso molecu-

	lar médio de cerca de 1000.
1-3	~550 MW PIBSA - Anidrido succínico de polii-sobutileno em que o poliisobutileno tem um número de peso molecular médio de cerca de 550.
1-4	Pentasize 68F - Um anidrido succínico disponível comercialmente derivado de poliolefina C16-C18.
1-5	Ácido Dímero (hidrogenado) - Um produto ácido disponível comercialmente que contém dois grupos carboxila, adquiridos a partir da Aldrich sob número de catálogo ID 432369-1L.
1-6	~1000 MW PIBSA - Anidrido succínico de polii-sobutileno em que o poliisobutileno tem um número de peso molecular médio de cerca de 1000, que não é hidrolisado
1-7	~1000 MW Mono Esterified PIBSA - Anidrido succínico de poliisobutileno esterificado em que o poliisobutileno tem um número de peso molecular médio de cerca de 1000, que não é hidrolisado e que é esterificado com 1 equiv. de n-butanol.

Os recipientes são armazenados sob condições ambiente em um local de teste escuro durante 14 dias. Cada uma das amostras é testada na marca do dia 7 e na marca do dia 14 por meio de análise Inductively Coupled Plasma (ICP) para determinar o teor de zinco. Os resultados do Exemplo Conjunto 1 estão resumidos na tabela seguinte.

Tabela 2 - Resultados provenientes do Exemplo Conjunto 1.

Amostra	Aditivo Adicional (em 200 ppm no Combustível)	Nível de Zinco (ppm) em 7 Dias	Nível de Zinco (ppm) em 14 Dias
1-1	Nenhum - Linha de base	0,6	1,3
1-2	~1000 MW Hydrolyzed PIBSA	0,1	0,1
1-3	~550 MW PIBSA	0,1	0,1
1-4	Pentasize 68F	0,0	0,1
1-5	Ácido Dímero (hidrogenado)		
1-6	~1000 MW PIBSA	0,1	0,1
1-7	~1000 MW Mono Esterified PIBSA	0,4	0,8

Exemplo Conjunto 2 - Biodiesel. Repete-se o Exemplo conjunto 1 com a exceção de que o combustível diesel tratado com dispersante de succinimida é substituído com B100, um combustível de biodiesel disponível comercialmente. Além disso, cada aditivo adicional nas amostras 2-2 até 2-7 encontra-se presente na composição de combustível em 500 ppm. As amostras 2-1 até 2-7 são testadas da mesma maneira que se descreveu anteriormente e os resultados são resumidos na tabela exposta em seguida.

Tabela 3 - Resultados provenientes do Exemplo de Conjunto 2.

Amostra	Aditivo Adicional (em 500 ppm no B100)	Nível de Zin- co (ppm) em 7 Dias	Nível de Zin- co (ppm) em 14 Dias
2-1	Nenhum - Linha de base	1,5	1,7
2-2	~1000 MW Hydrolyzed PIBSA	0,2	0,3
2-3	~550 MW PIBSA	0,3	0,3
2-4	Pentasize 68F	0,2	0,2
2-5	Ácido Dímero (hidrogenado)	0,5	0,8
2-6	~1000 MW PIBSA		
2-7	~1000 MW Mono Es- terified PIBSA	3,0	3,8

5 Cada um dos documentos referidos anteriormente
fica incorporado neste contexto por referência. Exceto nos
Exemplos, ou onde for explicitamente indicado, todas as
quantidades numéricas nesta descrição especificando quanti-
dades de materiais, condições de reação, pesos moleculares,
número de átomos de carbono, e assemelhados, devem ser com-
10 preendidas como modificadas pela palavra "aproximadamente".
A não ser que de outro modo indicado todos os valores per-
centuais e valores de ppm neste contexto são valores de
percentagem em peso e/ou calculados em uma base de peso. A
não ser que de outro modo indicado, cada produto químico ou
15 composição referida neste contexto deverá ser interpretada
como sendo material de classe comercial que pode conter os
isômeros, subprodutos, derivados e outros de tais materiais
que são normalmente compreendidos como estando presentes na

classe comercial. Entretanto, a quantidade de cada componente químico é apresentada exclusiva de qualquer solvente ou diluente, que pode estar usualmente presente no material comercial, a não ser que de outro modo especificamente indicado. Deve ser compreendido que a quantidade máxima e mínima, faixa, e limites de proporção expostos neste contexto podem ser combinados independentemente. De forma semelhante, as faixas e quantidades para cada elemento da invenção podem ser usadas em conjunto com faixas ou quantidade para qualquer um dos outros elementos. Da maneira que é usada neste contexto, a expressão "que consiste essencialmente de" permite a inclusão de substâncias que não afetam materialmente as características básicas e novas da composição sob consideração.

Além disso, todas as concretizações descritas anteriormente foram consideradas quanto ao seu uso, tanto isoladamente quanto em combinação, com todas as outras concretizações descritas anteriormente, e estas combinações são consideradas como sendo parte da presente invenção. As concretizações específicas das aminas e álcoois descritos anteriormente neste contexto foram consideradas em combinação com as concretizações específicas dos ácidos carboxílicos que são de utilidade na presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de aditivo de combustível compreendendo:

(a) um solvente opcional;

5 (b) um aditivo que compreende um ácido succínico substituído por hidrocarboneto ou um anidrido succínico substituído por hidrocarboneto hidrolisado,

em que o dito hidrocarboneto é derivado de um poliisobutileno com um peso molecular numérico médio de pelo menos 300; e **caracterizada** por

(c) um aditivo dispersante/detergente, diferente de (b) que é um sal quaternário que compreende o produto de reação de:

15 (i) pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em:

(a) o produto de condensação de um agente de acilação substituído por hidrocarbila e um composto com um átomo de oxigênio ou nitrogênio capaz de se condensar com o dito agente de acilação e o ditoproduto tendo ainda um grupo amino terciário;

20 (b) uma amina substituída por polialquileno com pelo menos um grupo amino terciário; e

25 (c) um produto de reação de Mannich com um grupo amino terciário, o dito produto de reação de Mannich sendo preparado a partir da reação de um fenol substituído por hidrocarbila, um aldeído; e

30 (ii) um agente quaternizante adequado para converter o grupo amino terciário do composto (i) em um nitrogênio quaternário, em que o agente quaternizante é selecionado do grupo que consiste em sulfatos de dialquila, haleto de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila,

epóxidos de hidrocarbila em combinação com um ácido ou suas misturas.

2. Composição de aditivo de combustível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por compreender
5 ainda: um desemulsificante, um agente anti-espuma, um agente de fluxo frio, um aditivo dispersante/detergente, ou suas combinações.

3. Composição de aditivo de combustível, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo aditivo dispersante/detergente compreender dispersantes de succinimida,
10 sais de amônio quaternário, ou suas combinações.

4. Composição de combustível **caracterizada** por compreender:

- (a) um combustível; e
- 15 (b) uma composição de aditivo de combustível, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.