



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

**(11) BR 112016001151-1 B1**



**(22) Data do Depósito: 28/07/2014**

**(45) Data de Concessão: 16/08/2022**

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMPREENDENDO COMO UM ADITIVO UM OU MAIS COMPOSTOS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO E MÉTODO PARA APRIMORAR O DESEMPENHO DE UM MOTOR

**(51) Int.Cl.:** C07C 213/08; C10L 1/14; C10L 1/22; C10L 10/06; C10L 10/18; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 26/07/2013 GB 1313423.4.

**(73) Titular(es):** INNOSPEC LIMITED.

**(72) Inventor(es):** JACQUELINE REID; STEPHEN LEONARD COOK.

**(86) Pedido PCT:** PCT GB2014052311 de 28/07/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/011506 de 29/01/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 19/01/2016

**(57) Resumo:** COMPOSTOS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO E ADITIVO PARA USO COMO COMBUSTÍVEL, COMPOSIÇÕES E MÉTODOS A presente invenção se refere a um composto de amônio quaternário da fórmula (X): (X) em que R0, R1, R2 e R3 são, cada um, grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído e R inclui uma porção química de hidrocarbóil opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

**“COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMPREENDENDO COMO UM ADITIVO UM OU MAIS COMPOSTOS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO E MÉTODO PARA APRIMORAR O DESEMPENHO DE UM MOTOR”**

[0001] A presente invenção refere-se a compostos de amônio quaternários inovadores, a composições que compreendem tais compostos e a métodos e usos relacionados aos mesmos.

[0002] Em particular, a presente invenção se refere ao uso de compostos de amônio quaternários como aditivos de combustível ou lubrificante, especialmente como aditivos de combustível, por exemplo, aditivos de combustível diesel ou aditivos de combustível gasolina.

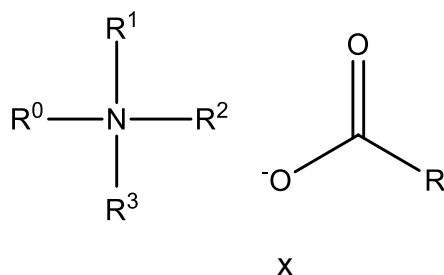
[0003] É comum incluir compostos de detergente que contêm nitrogênio em composições de óleo lubrificante e óleo de combustível a fim de aprimorar o desempenho de motores que utilizam tais composições. A inclusão de aditivos de detergente impede a contaminação de partes móveis do motor. Sem tais aditivos, a contaminação faria com que o desempenho do motor diminuísse e, eventualmente, cessasse.

[0004] Muitos tipos diferentes de sais de amônio quaternários são conhecidos na técnica para uso como aditivos de detergente em composições de combustível e óleo lubrificante. Exemplos de tais compostos são descritos nos documentos US4171959 e US7951211. Uma classe comumente usada de aditivos de amônio quaternário é preparada pela reação de uma amina terciária com um epóxido e um ácido. Diversos ácidos podem ser usados, mas tipicamente esses são moléculas de ácido pequenas, por exemplo, ácido acético, e um contraíon para o cátion de amônio quaternário não é considerado como de importância.

[0005] Compostos de aditivo de detergente tipicamente incluem um grupo polar e um grupo hidrofóbico. O grupo hidrofóbico é tipicamente uma porção química de hidrocarbila de cadeia longa. Um recurso comum de aditivos de detergente de sal de amônio quaternário existente é que o grupo hidrofóbico está incluído dentro da porção catiônica do composto. Os presentes inventores

constataram de modo surpreendente que os sais de amônio quaternários que incluem uma porção química hidrofóbica no ânion podem fornecer bom desempenho como um detergente.

[0006] De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, é fornecido um composto de amônio quaternário da fórmula (X):



[0007] em que R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são, cada um, individualmente um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído e R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

[0008] Nesse relatório descritivo, a menos que especificado de outro modo, as referências a grupos alquila opcionalmente substituídos podem incluir grupos alquila substituídos por arila, e as referências a grupos arila opcionalmente substituídos podem incluir grupos arila substituídos por alquenila ou substituídos por alquila.

[0009] R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono. Preferencialmente, R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 6 átomos de carbono. Preferencialmente, R inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 6 átomos de carbono. R é preferencialmente um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono. Por exemplo, R pode incluir um anel de fenil, mas o mesmo preferencialmente inclui adicionalmente uma cadeia de alquila ou alquenila de pelo menos 5

átomos de carbono. Desse modo, R pode ser um grupo arila substituído por alquila.

[0010] O sal de amônio quaternário da presente invenção pode ser preparado por quaisquer meios adequados. Métodos adequados serão conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[0011] Em uma modalidade,  $R^0$  é um grupo alquila e o composto de amônio quaternário é preparado a partir de um éster da fórmula  $RCOOR^0$ . Em tais modalidades,  $R^0$  é preferencialmente metila.

[0012] Em modalidades preferenciais, o composto de amônio quaternário é preparado a partir de uma amina terciária, um agente alquilante e um ácido. Desse modo,  $R^0$  é preferencialmente o resíduo de um agente alquilante.

[0013] Em uma modalidade preferencial, o primeiro aspecto da presente invenção fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[0014] (a) uma amina terciária;

[0015] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[0016] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

[0017] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção é fornecido um método para preparar um sal de amônio quaternário, em que o método compreende reagir (a) uma amina terciária com (b) um agente alquilante derivado de ácido na presença de (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

[0018] Preferencialmente, o componente (c) é um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 6 átomos de carbono.

[0019] Os recursos preferenciais adicionais do primeiro e do segundo aspectos da invenção serão definidos agora.

[0020] O componente (a) usado para preparar os sais de amônio

quaternários da presente invenção é uma amina terciária. Qualquer amina terciária adequada pode ser usada.

[0021] Em algumas modalidades da presente invenção, a amina terciária pode ser um composto pequeno de baixa complexidade e peso molecular baixo. Em algumas modalidades, a amina terciária pode ser uma molécula complexa e/ou uma molécula de peso molecular alto que inclui um grupo de amina terciária.

[0022] Os compostos de amina terciária da presente invenção preferencialmente não incluem quaisquer grupos de amina primária ou secundária. Em algumas modalidades, os mesmos podem ser derivados de compostos que incluem esses grupos, mas preferencialmente os mesmos foram reagidos de modo subsequente para formar espécies de amina terciária adicionais. O composto de amina terciária usado como componente (a) pode conter mais de um grupo de amina terciária. No entanto, os compostos de amina terciária que incluem grupos de amina primária ou secundária estão dentro do escopo da invenção desde que esses grupos não impeçam a quaternização das espécies de amina terciária.

[0023] As aminas terciárias para uso no presente documento são preferencialmente compostos da fórmula  $R^1R^2R^3N$ , em que cada um dentre  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  é, de modo independente, um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído.

[0024]  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  podem ser os mesmos ou diferentes. Em algumas modalidades preferenciais,  $R^1$  e  $R^2$  são os mesmos e  $R^3$  é diferente.

[0025] Preferencialmente, cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é, de modo independente, um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído que tem de 1 a 50 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 40 átomos de carbono, mais preferencialmente de 1 a 30 átomos de carbono.

[0026] Cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  pode ser opcionalmente substituído com um ou mais grupos selecionados a partir de halo (especialmente cloro e flúor), hidróxi, alcóxi, ceto, acil, ciano, mercapto, alquilmercapto, dialquilamino, nitro,

nitroso e sulfóxi. Os grupos alquila desses substitutos podem ser adicionalmente substituídos.

[0027] Preferencialmente, cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é, de modo independente, um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído. Preferencialmente, cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é, de modo independente, um grupo alquila opcionalmente substituído. Preferencialmente, cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é, de modo independente, um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído que tem de 1 a 50 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 40 átomos de carbono, mais preferencialmente de 1 a 30 átomos de carbono, adequadamente de 1 a 20 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 12 átomos de carbono, mais preferencialmente de 1 a 10 átomos de carbono, adequadamente de 1 a 8 átomos de carbono, por exemplo, de 1 a 6 átomos de carbono.

[0028] Preferencialmente,  $R^1$  é um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído, preferencialmente tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Preferencialmente,  $R^1$  é um grupo alquila. O mesmo pode ser um grupo alquila substituído, por exemplo, um grupo alquila substituído hidróxi. Preferencialmente,  $R^1$  é um grupo alquila não substituído. A cadeia de alquila pode ser de cadeia linear ou ramificada. Preferencialmente,  $R^1$  é selecionado a partir de metila, etila, propila e butila, que inclui isômeros dos mesmos. Mais preferencialmente,  $R^1$  é metila.

[0029] Preferencialmente,  $R^2$  é um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído, preferencialmente tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Preferencialmente,  $R^2$  é um grupo alquila. O mesmo pode ser um grupo alquila substituído, por exemplo, um grupo alquila substituído hidróxi. Preferencialmente,  $R^2$  é um grupo alquila não substituído. A cadeia de alquila pode ser de cadeia linear ou ramificada. Preferencialmente,  $R^2$  é selecionado a partir de metila, etila, propila e butila, que inclui isômeros dos mesmos. Mais preferencialmente,  $R^2$  é metila.

[0030] Em algumas modalidades,  $R^3$  é um grupo alquila ou alquenila

opcionalmente substituído que tem de 1 a 50 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 40 átomos de carbono, mais preferencialmente de 1 a 30 átomos de carbono, adequadamente de 1 a 20 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 12 átomos de carbono, mais preferencialmente de 1 a 10 átomos de carbono, adequadamente de 1 a 8 átomos de carbono, por exemplo, de 1 a 6 átomos de carbono. Os substitutos adequados incluem halo (especialmente, cloro e flúor), hidróxi, alcóxi, ceto, acil, ciano, mercapto, alquilmercapto, amino, alquilamino, nitro, nitroso, sulfóxi, amido, alquilamido, imido e alquilimido. Os grupos alquila desses substitutos podem ser adicionalmente substituídos.

[0031] Em algumas modalidades,  $R^3$  é um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído, preferencialmente que tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Adequadamente,  $R^3$  é um grupo alquila opcionalmente substituído. Preferencialmente,  $R^3$  é um grupo alquila substituído. Os substitutos preferenciais incluem grupos alcóxi e hidroxila.

[0032] Em algumas modalidades preferenciais,  $R^3$  é um grupo alquila substituído por hidroxila. A cadeia de alquila pode ser de cadeia linear ou ramificada. Mais preferencialmente,  $R^3$  é um grupo hidroxietila.

[0033] Em algumas modalidades,  $R^3$  é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído, por exemplo, um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído que tem de 1 a 300 átomos de carbono, por exemplo, de 1 a 200 átomos de carbono.  $R^3$  pode ser um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído que tem diversos pesos moleculares médios de 100 a 5.000, preferencialmente de 500 a 2.500.

[0034] Conforme usado no presente documento, o termo grupo ou substituto "hidrocarbila" é usado em seu sentido comum, que é bem conhecido por aqueles versados na técnica. Especificamente, o mesmo se refere a um grupo que tem um átomo de carbono fixado diretamente ao restante da molécula e que tem caráter predominantemente de hidrocarboneto. Exemplos

de grupos hidrocarbila incluem:

[0035] (i) grupos hidrocarboneto, ou seja, substitutos alifáticos (que podem ser saturados ou insaturados, linear ou ramificados, por exemplo, alquila ou alquenila), alicíclicos (por exemplo, cicloalquila, cicloalquenila) e substitutos aromáticos substituídos por aromático-, alifática- e alicíclico, bem como substitutos cíclicos, em que o anel é completado através de outra porção da molécula (por exemplo, dois substitutos juntos formam um anel);

[0036] (ii) grupos hidrocarboneto substituídos, ou seja, substitutos que contêm grupos não hidrocarboneto (por exemplo, halo (especialmente, cloro e flúor), hidróxi, alcóxi, ceto, acil, ciano, mercapto, alquilmercapto, amino, alquilamino, nitro, nitroso e sulfóxi);

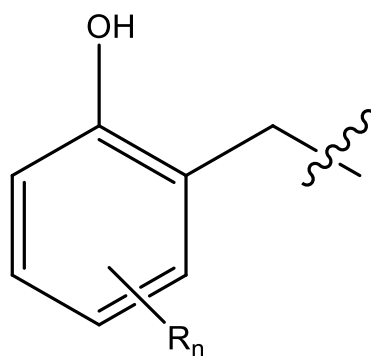
[0037] (iii) substitutos de hetero, ou seja, substitutos que, enquanto têm um caráter predominantemente de hidrocarboneto, no contexto dessa invenção, contêm outros além de carbono em um anel ou cadeia composto de outro modo a partir de átomos de carbono. Heteroátomos incluem enxofre, oxigênio, nitrogênio e abrangem substitutos como piridil, furil, tienil e imidazolil. Em geral, não mais que dois, preferencialmente não mais que um substituto não hidrocarboneto estará presente para cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbila; tipicamente, não haverá substitutos não hidrocarboneto no grupo hidrocarbila.

[0038] Em algumas modalidades,  $R^3$  é um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído.  $R^3$  pode ser um grupo alquil ou alquenila não substituído. Adequadamente,  $R^3$  é um grupo alquil ou alquenila que tem de 1 a 200 átomos de carbono.

[0039] Adequadamente,  $R^3$  é um grupo poli-isobutenila, preferencialmente um grupo poli-isobutenila que tem um peso molecular de 100 a 5.000, preferencialmente de 300 a 4.000, adequadamente de 450 a 2.500, por exemplo, de 500 a 2.000 ou de 600 a 1.500.

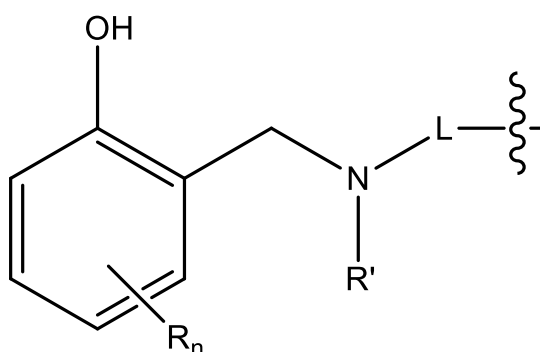
[0040] Em algumas modalidades,  $R^3$  é uma porção química de alquilenos opcionalmente substituída por fenol e a amina terciária  $R^1R^2R^3N$  é o produto de

uma reação de Mannich entre um aldeído, um fenol opcionalmente substituído e uma amina. Adequadamente, o aldeído é formaldeído. A amina usada para preparar o composto de Mannich pode ser uma monoamina e  $R^3$  teria a estrutura (A):



(A):

[0041] A amina usada para preparar o composto de Mannich pode ser uma poliamina, que inclui pelo menos um grupo de amina terciária e  $R^3$  pode ter a estrutura (B):



(B):

[0042] Nas estruturas (A) e (B),  $n$  é de 0 até 4, preferencialmente 1,  $R$  é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído,  $R'$  é um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído e  $L$  é um grupo de ligação.

[0043]  $R'$  e  $L$  podem, juntos, formar um grupo heterocíclico.

[0044]  $R'$  é preferencialmente um grupo alquila, preferencialmente um grupo alquila não substituído.  $R'$  é adequadamente um grupo alquila  $C_1$  a  $C_4$ .

[0045] Preferencialmente,  $L$  é um grupo alquilenos opcionalmente

substituído, preferencialmente um grupo alquilenos que tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 6 átomos de carbono. Mais preferencialmente, L é um grupo alquilenos não substituído, por exemplo, etileno, propileno ou butileno. Mais preferencialmente, L é um grupo propileno.

[0046] Em algumas modalidades preferenciais, o fenol inclui um substituto orto-metila e um substituto adicional R na para posição.

[0047] Em uma modalidade preferencial, n é 1 e o substituto hidrocarbila opcionalmente substituído R é preferencialmente para para o grupo hidroxila.

[0048] O substituto hidrocarbila opcionalmente substituído R do fenol pode ter de 6 a 400 átomos de carbono, adequadamente de 30 a 180 átomos de carbono, por exemplo, de 10 ou 40 a 110 átomos de carbono. Esse substituto hidrocarbila pode ser derivado de uma olefina ou uma poliolefina.

[0049] As poliolefinas que podem formar o substituto hidrocarbila podem ser preparadas por polimerização de monômeros de olefina por métodos de polimerização bem conhecidos e também estão comercialmente disponíveis.

[0050] Algumas poliolefinas preferenciais incluem poli-isobutilenos que têm diversos pesos moleculares médios de 200 a 3.000, em outro momento, de 400 a 2.500 e, em um momento adicional, de 400 ou 500 a 1.500.

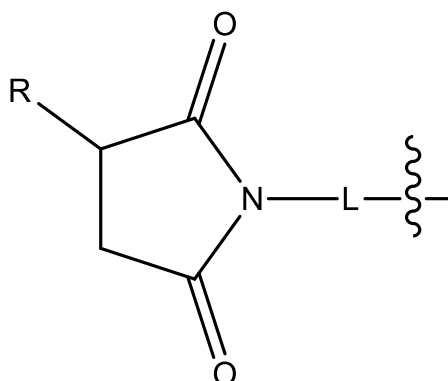
[0051] Em algumas modalidades, o fenol pode incluir um substituto alquil de peso molecular inferior, por exemplo, um fenol que possui uma ou mais cadeias de alquila que têm um total de menos que 28 átomos de carbono, preferencialmente menos que 20 átomos de carbono, mais preferencialmente menos que 14 átomos de carbono.

[0052] Um fenol monoalquil pode ser preferencial, sendo que o mesmo adequadamente tem de 4 a 20 átomos de carbono, preferencialmente de 8 a 16 átomos de carbono, por exemplo, um fenol que tem um substituto de alquila C<sub>12</sub>.

[0053] Em algumas modalidades, R<sup>3</sup> pode incluir um grupo éter, amida ou éster.

[0054] Em algumas modalidades, R<sup>3</sup> inclui porção química de

succinimida.  $R^3$  pode ter a fórmula:



[0055] em que R é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído e L é um grupo de ligação.

[0056] Em algumas modalidades, o substituto hidrocarbila opcionalmente substituído R pode ter de 6 a 36 átomos de carbono, preferencialmente de 8 a 22, por exemplo, de 10 a 18 ou de 16 a 18 átomos de carbono.

[0057] Em algumas modalidades, o substituto hidrocarbila opcionalmente substituído R pode ter de 6 a 400 átomos de carbono, adequadamente de 30 a 180 átomos de carbono, por exemplo, de 10 ou 40 a 110 átomos de carbono. Esse substituto hidrocarbila pode ser derivado de uma olefina ou uma poliolefina.

[0058] Algumas poliolefinas preferenciais incluem poli-isobutilenos que têm diversos pesos moleculares médios de 200 a 3.000, em outro momento, de 400 a 2.500 e, em um momento adicional, de 400 ou 500 a 1.500.

[0059] Preferencialmente, L é um grupo alquilenos opcionalmente substituído, preferencialmente um grupo alquilenos que tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 6 átomos de carbono. Mais preferencialmente, L é um grupo alquilenos não substituído, por exemplo, etileno, propileno ou butileno. Mais preferencialmente, L é um grupo propileno.

[0060]  $R^3$  pode ser adequadamente selecionado a partir de um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído que tem de 1 a 10 átomos de carbono; um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído que tem um peso

molecular de 100 a 5.000; uma porção química de alquilenos opcionalmente substituída por fenol e um grupo de succinimida opcionalmente substituído por alquilenos.

[0061] Os compostos de amina terciária adequados para uso como componente (a) incluem compostos alquilamino e hidroxialquilamino simples; compostos trialquilamino que têm um substituto de peso molecular alto; produtos de reação de Mannich que incluem uma amina terciária e aminas aciladas substituídas ou álcoois que incluem uma amina terciária.

[0062] Os compostos amino alquilamino e hidroxialquil simples são preferencialmente compostos da fórmula  $R^1R^2R^3N$ , em que cada um dentre  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  é um grupo alquila ou um grupo hidroxialquila. Cada um dentre  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  pode ser o mesmo ou diferente. Adequadamente, cada um dentre  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  é, de modo independente, selecionado a partir de um grupo alquila ou hidroxialquila que tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo, de 1 a 4 átomos de carbono. Cada um dentre  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  pode ser de modo independente selecionado a partir de metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, hidroximetila, hidroxietila, hidroxipropila, hidroxibutila, hidroxipentila e hidroxihexila. O componente (a) pode ser uma trialquilamina, uma dialquilhidroxialquilamina, uma di-hidroxialquilaquilamina ou uma tri-hidroxialquilamina. Há muitos compostos diferentes desse tipo e os mesmos serão conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[0063] Os compostos trialquilamino que têm um substituto de peso molecular alto adequado para uso no presente documento são tipicamente aminas substituídas por polialquilenos que incluem pelo menos um grupo amino terciário.

[0064] As aminas substituídas por polialquilenos que têm pelo menos um grupo amino terciário da presente invenção podem ser derivadas de um polímero olefina e uma amina, por exemplo, amônia, monoaminas, poliaminas ou misturas das mesmas. As mesmas podem ser preparadas por uma variedade de métodos como aqueles descritos e mencionados no documento

US 2008/0113890.

[0065] Adequadamente, o substituto polialceno da amina substituída por polialceno é derivado de um poli-isobutileno.

[0066] As aminas que podem ser usadas para produzir a amina substituída por polialceno incluem amônia, monoaminas, poliaminas ou misturas das mesmas, que incluem misturas de monoaminas diferentes, misturas de poliaminas diferentes e misturas de monoaminas e poliaminas (que incluem diaminas). As aminas incluem aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas e carboxílicas. As aminas preferenciais são geralmente substituídas com pelo menos um grupo hidrocarbila que tem de 1 a cerca de 50 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 30 átomos de carbono. Os radicais de hidrocarboneto alifático saturado são particularmente preferenciais.

[0067] As monoaminas e poliaminas incluem adequadamente pelo menos um grupo de amina primária ou secundária.

[0068] Diversos pesos moleculares médios das aminas substituídas por polialquileno podem estar na faixa de 500 a 5.000, ou de 500 a 3.000, por exemplo, de 1.000 a 1.500.

[0069] Qualquer uma das aminas substituídas por polialquileno acima, que são aminas secundárias ou primárias, podem ser alquiladas para aminas terciárias com o uso de agentes alquilantes. Agentes alquilantes adequados e métodos com o uso dos mesmos serão conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[0070] Produtos adequados de reação de Mannich que têm uma amina terciária para uso conforme o componente (a) são descritos no documento U.S. 2008/0052985.

[0071] O produto de reação de Mannich que tem um grupo de amina terciária é preparado a partir da reação de um fenol substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila, um aldeído e uma amina. O fenol substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila é adequadamente conforme previamente descrito no presente documento

[0072] Preferencialmente, o fenol substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila é um fenol substituído por poli-isobutileno ou um cresol substituído por poli-isobutileno.

[0073] O aldeído usado para formar o detergente de Mannich pode ter de 1 a 10 átomos de carbono e é geralmente formaldeído ou um equivalente reativo do mesmo como formalina ou paraformaldeído.

[0074] A amina usada para formar o detergente de Mannich pode ser uma monoamina ou uma poliamina.

[0075] Exemplos de monoaminas e poliaminas são conhecidos para uma pessoa versada na técnica.

[0076] As poliaminas preferenciais são poliaminas de polietileno.

[0077] Em modalidades especialmente preferenciais, a amina usada para formar o detergente de Mannich compreende uma diamina. Adequadamente, a mesma inclui uma amina primária ou secundária que participa na reação de Mannich e adicionalmente uma amina terciária.

[0078] Uma amina preferencial é dimetilaminopropilamina.

[0079] Em modalidades preferenciais, o detergente de Mannich é o produto diretamente obtido a partir de uma reação de Mannich e que compreende uma amina terciária. Por exemplo, a amina pode compreender uma única amina primária ou secundária que quando reagida na reação de Mannich forma uma amina terciária que tem capacidade para ser quaternizada. De modo alternativo, a amina pode compreender uma amina primária ou secundária com capacidade para participar na reação de Mannich e também uma amina terciária com capacidade para ser quaternizada. No entanto, o detergente de Mannich pode compreender um composto que foi obtido a partir de uma reação de Mannich e reagido de modo subsequente para formar uma amina terciária, por exemplo, uma reação de Mannich pode render uma amina secundária que é, então, alquilada para formar uma amina terciária.

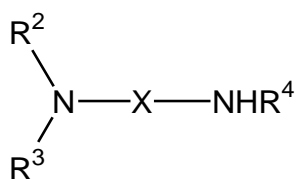
[0080] As aminas preferenciais adequadas incluem dimetilamina e dibutilamina.

[0081] As aminas acetiladas substituídas ou álcoois que incluem uma amina terciária para uso como componente (a) incluem o produto de reação de um agente de acilação substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila e um composto que tem um átomo de oxigênio ou nitrogênio com capacidade para condensar com o dito agente de acilação e adicionalmente que tem um grupo amino terciário.

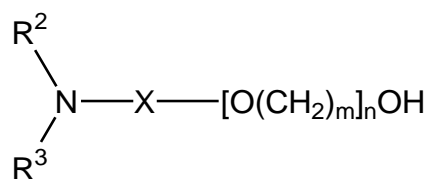
[0082] O agente de acilação substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila é preferencialmente um ácido mono ou policarboxílico (ou equivalente reativo do mesmo), por exemplo, um ácido succínico, ftálico ou propiônico substituído.

[0083] Os agentes de acilação substituídos por hidrocarbila preferenciais para uso na preparação de componente (i) são derivados de ácido succínico substituído por poli-isobutileno. Os compostos preferenciais são aqueles que têm um grupo poli-isobutenila com um peso molecular de 100 a 5.000, preferencialmente de 300 a 4.000, adequadamente de 450 a 2.500, por exemplo, de 500 a 2.000 ou de 600 a 1.500.

[0084] Em algumas modalidades preferenciais, a amina terciária compreende um composto formado pela reação de um agente de acilação substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila e uma amina da fórmula (I) ou (II):



(I)



(II)

[0085] em que  $R^2$  e  $R^3$  são os mesmos ou diferentes grupos de alquila, alquenila ou arila que têm de 1 a 22 átomos de carbono; X é uma ligação ou é um grupo alquilenos que tem de 1 a 20 átomos de carbono; n é de 0 a 20; m é de 1 a 5 e  $R^4$  é hidrogênio ou um grupo alquila  $C_1$  a  $C_{22}$ .

[0086] As condições da reação acima são adequadamente selecionadas

para garantir que não haja grupos de ácido livres presentes no componente de amina terciária (a) que é formada. Por exemplo, quando um composto da fórmula (I) é reagido com um agente de acilação derivada de ácido succínico, as condições de reação ou razão de reagentes são selecionadas para garantir que a imida ou a diamida sejam formadas. A monoamida não é formada. Quando um composto da fórmula (II) é reagido com um agente de acilação derivada de ácido succínico as condições de reação ou razão de reagentes são selecionadas para garantir que o diéster seja formado. O monoéster não é formado.

[0087] Quando um composto da fórmula (I) é usado,  $R^4$  é preferencialmente hidrogênio ou um grupo alquila  $C_1$  a  $C_{18}$ , adequadamente  $C_1$  a  $C_{16}$ . Mais preferencialmente,  $R^4$  é selecionado a partir de hidrogênio, metila, etila, propila, butila e isômeros dos mesmos. Mais preferencialmente,  $R^4$  é hidrogênio.

[0088] Quando um composto da fórmula (II) é usado,  $m$  é preferencialmente 2 ou 3, ainda mais preferencialmente 2;  $n$  é preferencialmente de 0 a 15, preferencialmente 0 a 10, mais preferencialmente de 0 a 5. Mais preferencialmente,  $n$  é 0 e o composto da fórmula (II) é um álcool.

[0089] Preferencialmente, o agente de acilação substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila é reagido com um composto de diamina da fórmula (I).

[0090]  $R^2$  e  $R^3$  são os mesmos ou diferentes grupos de alquila, alquenila ou arila que têm de 1 a 22 átomos de carbono. Em algumas modalidades,  $R^2$  e  $R^3$  podem ser unidos para formar uma estrutura de anel, por exemplo, uma porção química de piperidina, imidazol ou morfolina. Desse modo,  $R^2$  e  $R^3$  podem, juntos, formar uma porção química aromática e/ou heterocíclica.  $R^2$  e  $R^3$  podem ser grupos alquila ou alquenila ramificados. Cada um pode ser substituído, por exemplo, com um substituto de hidróxi ou alcóxi.

[0091] Preferencialmente, cada um dentre  $R^2$  e  $R^3$  é, de modo

independente, um grupo alquila C<sub>1</sub> a C<sub>16</sub>, preferencialmente um grupo alquila C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> podem, de modo independente, ser metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila ou um isômero de qualquer um dos mesmos. Preferencialmente, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são, cada um, independentemente, alquila C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Preferencialmente, R<sup>2</sup> é metila. Preferencialmente, R<sup>3</sup> é metila.

[0092] X é um grupo alquilenos ou de ligação que tem de 1 a 20 átomos de carbono. X é preferencialmente um grupo alquilenos que tem de 1 a 12 átomos de carbono, mais preferencialmente de 1 a 8 átomos de carbono, por exemplo, de 2 a 6 átomos de carbono ou de 2 a 5 átomos de carbono. Mais preferencialmente, X é um grupo etileno, propileno ou butileno, especialmente um grupo propileno.

[0093] Exemplos de compostos da fórmula (I) adequados para uso no presente documento serão conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[0094] Em algumas modalidades preferenciais, o composto da fórmula (I) é selecionado a partir de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dietil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletilenodiamino, N,N-dietiletilenoamina, N,N-dibutiletilenodiamina ou combinações dos mesmos.

[0095] Exemplos de compostos da fórmula (II) adequados para uso no presente documento serão conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[0096] Em algumas modalidades preferenciais, o composto da fórmula (II) é selecionado a partir de Tri-isopropanolamina, 1-[2-hidroxietila]piperidina, 2-[2-(dimetilamina)etóxi]-etanol, N-etildietanolamina, N-metildietanolamina, N-butildietanolamina, N,N-dietilaminoetanol, N,N-dimetilaminoetanol, 2-dimetilamino-2-metila-1-propanol ou combinações dos mesmos.

[0097] Um composto especialmente preferencial da fórmula (I) é N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (dimetilaminopropilamina).

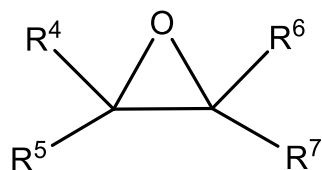
[0098] Os compostos especialmente preferenciais adicionais de amina terciária (a) são formados pela reação de um composto que inclui um grupo de amina primária e um grupo de amina terciária e um ácido succínico substituído por poli-isobutenila. Um composto especialmente preferencial amina que tem

um grupo de amina primária e um de terciária é dimetilaminopropilamina. O substituto poli-isobutenila tem preferencialmente um peso molecular de 300 a 2.500, adequadamente de 500 a 1.500. Desse modo, um composto especialmente preferencial para uso como componente (a) é uma succinimida substituída por poli-isobutenila preparada a partir de dimetilaminopropilamina.

[0099] Os compostos especialmente preferenciais de amina terciária para uso como componente (a) incluem N,N-dimetil etanolamina, dimetiloctadecilamina e N-metila N-N-di-seboamina.

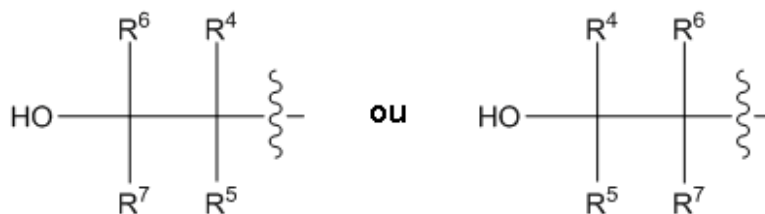
[00100] O componente (b) usado para preparar o composto de amônio quaternário da presente invenção em modalidades preferenciais é um agente alquilante ativado por ácido. Os agentes alquilantes ativados por ácido preferenciais são compostos de epóxido.

[00101] Qualquer composto de epóxido adequado pode ser usado. Compostos de epóxido adequados são aqueles da fórmula:



[00102] em que cada um dentre  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  é, de modo independente, selecionado a partir de hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído.

[00103] Em tais modalidades,  $R^0$  conforme mostrado na fórmula (X) é, desse modo, adequadamente um grupo da fórmula:



[00104] Pelo menos um dentre  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  é hidrogênio.

Preferencialmente, pelo menos dois dentre R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são hidrogênio. Mais preferencialmente, três dentre R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são hidrogênio. R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> podem ser todos hidrogênio.

[00105] Na estrutura acima e as definições que seguem R<sup>4</sup> e R<sup>5</sup> são intercambiáveis e, desse modo, quando esses grupos são diferentes, tanto enantiômero quanto diastereômero podem ser usados como componente (b).

[00106] Na estrutura acima e as definições que seguem R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são intercambiáveis e, desse modo, quando esses grupos são diferentes, tanto enantiômero quanto diastereômero podem ser usados como componente (b).

[00107] Preferencialmente R<sup>4</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído, preferencialmente que tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Preferencialmente, R<sup>4</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila. Mais preferencialmente, R<sup>4</sup> é hidrogênio.

[00108] Preferencialmente, R<sup>5</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído, preferencialmente que tem de 1 a 10 átomos de carbono. Por exemplo, R<sup>5</sup> pode ser benzila.

[00109] Em algumas modalidades preferenciais, R<sup>5</sup> é um grupo arila opcionalmente substituído. Por exemplo, R<sup>5</sup> pode ser fenila.

[00110] Em algumas modalidades preferenciais, R<sup>5</sup> é um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído. Adequadamente, R<sup>5</sup> é um grupo alquila, por exemplo, um grupo alquila não substituído. R<sup>5</sup> pode ser um grupo alquila que tem de 1 a 12, por exemplo, de 1 a 8 ou 1 a 4 átomos de carbono.

[00111] Preferencialmente, R<sup>5</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila. Mais preferencialmente, R<sup>5</sup> é hidrogênio.

[00112] Preferencialmente R<sup>6</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído, preferencialmente que tem de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Preferencialmente, R<sup>6</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila. Mais preferencialmente, R<sup>6</sup> é hidrogênio.

[00113] Preferencialmente, R<sup>7</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído.

[00114] Em algumas modalidades preferenciais,  $R^7$  é um grupo arila opcionalmente substituído. Por exemplo,  $R^7$  pode ser fenila.

[00115] Em algumas modalidades preferenciais,  $R^7$  é um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído.  $R^7$  pode ser um grupo alquila, por exemplo, um grupo alquila não substituído.  $R^7$  pode ser um grupo alquila que tem de 1 a 50 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 30 átomos de carbono, adequadamente de 1 a 20 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 12 átomos de carbono, por exemplo, de 1 a 8 ou de 1 a 4 átomos de carbono.

[00116] Em algumas modalidades,  $R^7$  é hidrogênio.

[00117] Em algumas modalidades preferenciais,  $R^7$  é a porção química  $CH_2OR^8$  ou  $CH_2OCOR^9$  em que cada um dentre  $R^8$  e  $R^9$  pode ser um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído.

[00118]  $R^8$  é preferencialmente um grupo alquila ou arila opcionalmente substituído, preferencialmente que tem de 1 a 30 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 20 átomos de carbono, adequadamente de 1 a 12 átomos de carbono. Quando  $R^8$  é um grupo alquila, o mesmo pode ser de cadeia linear ou ramificada. Em algumas modalidades, o mesmo é ramificado.  $R^8$  pode ser um grupo fenila opcionalmente substituído.

[00119] Em uma modalidade,  $R^8$  é um grupo 2-metil fenil. Em outra modalidade  $R^8$  é  $CH_2C(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ .

[00120]  $R^9$  pode ser um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído.

[00121]  $R^9$  é preferencialmente um grupo alquila ou arila opcionalmente substituído, preferencialmente que tem de 1 a 30 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 20 átomos de carbono, adequadamente de 1 a 12 átomos de carbono. Quando  $R^9$  é um grupo alquila, o mesmo pode ser de cadeia linear ou ramificada. Em algumas modalidades preferenciais, o mesmo é ramificado.  $R^9$  pode ser um grupo fenila opcionalmente substituído.

[00122] Em uma modalidade,  $R^9$  é  $C(CH_3)R_2$  em que cada  $R$  é um

grupo alquila. Os grupos R podem ser os mesmos ou diferentes.

[00123] O componente (b) é preferencialmente um epóxido. A presente invenção, portanto, fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00124] (a) uma amina terciária;

[00125] (b) um epóxido; e

[00126] (c) um ácido que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00127] Compostos preferenciais de epóxido para uso como componente (b) incluem óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, epoxihexano, óxido de octeno, óxido de estilbeno e outros epóxidos de alquil e alquenila que têm de 2 a 50 átomos de carbono.

[00128] Outros compostos adequados de epóxido incluem éteres glicidílicos e ésteres glicidílicos, por exemplo, 2 metil fenil éter glicidílico e éster glicidílico de ácido versático.

[00129] O componente (c) usado para preparar os sais de amônio quaternários da presente invenção é um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono. A porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída é conforme descrito acima.

[00130] O componente (c) inclui pelo menos um grupo de ácido funcional e pelo menos uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o componente (c) pode ser um composto de ácido graxo simples. No entanto, o componente (c) também pode ser uma molécula mais complexa que inclui esses grupos funcionais.

[00131] A título de esclarecimento, o componente (c) é um ácido que ativa o agente alquilante (b) e forma o contraíon aniônico do sal de amônio

quaternário.

[00132] O componente (c) é um componente separado para o componente (a). Os sais de amônio quaternários da presente invenção são preparados a partir da reação de três moléculas separadas.

[00133] Os compostos de amônio quaternários da presente invenção são diferentes dos compostos descritos por Lubrizol no documento US2012/0138004, no qual a molécula que contém o grupo de amina terciária fornece um próton para ativar o agente alquilante epóxido.

[00134] O componente (c) é preferencialmente um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 6 átomos de carbono, adequadamente pelo menos 8 carbonos, preferencialmente pelo menos 10 carbonos, por exemplo, pelo menos 12 átomos de carbono.

[00135] O componente (c) é adequadamente um ácido da fórmula RCOOH. R pode compreender um ou mais grupos de ácido ou de éster adicionais. O mesmo pode ser um monoácido, um diácido ou um poliácido. O mesmo pode ser um monoéster de um diácido ou um éster parcial de um poliácido. Desse modo, R pode ser -R'H, -R'COO<sup>-</sup>, - R'COOH, - R'COOR'', R'(COOR'')<sub>n</sub> em que cada R' é de modo independente um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído, cada R'' pode de modo independente ser H ou um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído e n é pelo menos 1.

[00136] Em algumas modalidades, o componente (c) é um monoácido e R é um grupo alquila ou alquenila C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> opcionalmente substituído, preferencialmente um grupo alquila ou alquenila C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, por exemplo, um grupo alquila ou alquenila C<sub>10</sub> a C<sub>36</sub> ou um C<sub>12</sub> a C<sub>30</sub>.

[00137] Monoácidos adequados para uso como componente (c) incluem ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquidônico, ácido beénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiênico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vacênico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido

araquidônico, ácido eicosapentaenoico, ácido erúxico, ácido não decilênico e ácido docosa-hexenoico.

[00138] Em algumas modalidades preferenciais, o componente (c) é um diácido ou um monoéster de um diácido. Por exemplo, o componente (c) pode ser um ácido ftálico opcionalmente substituído ou derivado de ácido succínico. Alguns compostos especialmente preferenciais são ácido ftálico substituído por hidrocarbila ou derivados de ácido succínico, em que o substituto hidrocarbila tem um peso molecular de 100 a 5.000, por exemplo, de 200 a 3.000.

[00139] Outros compostos adequados incluem ácido ftálico ou derivados de ácido succínico que tem um substituínte de alquila ou alquenila C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub>.

[00140] Em algumas modalidades preferenciais, o componente (c) é um poliácido ou um éster parcial de um poliácido. Por exemplo, o componente (c) pode ser um derivado de ácido piromelítico opcionalmente substituído. Especialmente preferenciais são derivados de ácido piromelítico substituído por hidrocarbila, em que o substituínte hidrocarbila tem um peso molecular de 100 a 5.000, preferencialmente de 300 a 4.000, adequadamente de 450 a 2.500, por exemplo, de 500 a 2.000 ou de 600 a 1.500.

[00141] Um poliácido adicional poderia ser usado como componente (c) poderia ser um ácido etilenodiamino tetra-acético substituído.

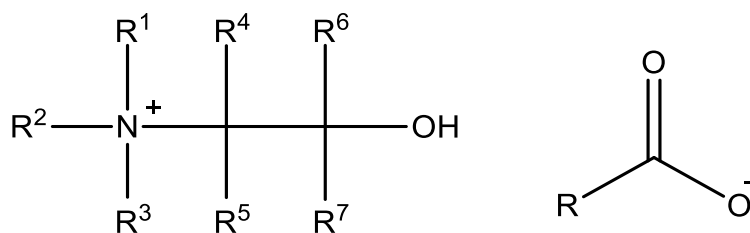
[00142] Adequadamente, o componente (c) é um derivado de ácido succínico opcionalmente substituído e R é CHR<sup>10</sup>CHR<sup>11</sup>COOR<sup>12</sup>, em que cada um dentre R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> e R<sup>12</sup> é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído. Preferencialmente, um dentre R<sup>10</sup> e R<sup>11</sup> é hidrogênio e o outro é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, o grupo hidrocarbila opcionalmente substituído é um grupo poli-isobutenila, preferencialmente que tem um peso molecular de 100 a 5.000, por exemplo, preferencialmente de 200 a 3.000. Em algumas modalidades, o grupo hidrocarbila opcionalmente substituído é um grupo alquila ou alquenila C<sub>6</sub> a

C<sub>30</sub>, por exemplo um grupo alquila C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub>.

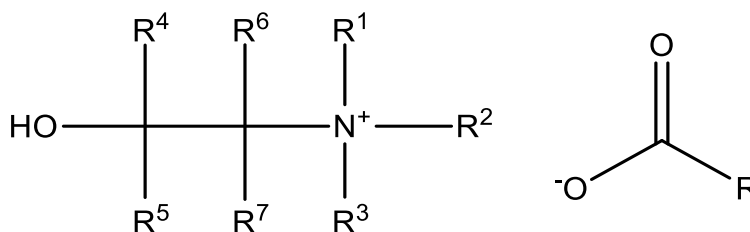
[00143] Em algumas modalidades, R<sup>12</sup> é hidrogênio. Em algumas modalidades, R<sup>12</sup> é um grupo alquila opcionalmente substituído, preferencialmente que tem de 1 a 20 átomos de carbono. Adequadamente, R<sup>12</sup> é um grupo alquila não substituído, preferencialmente que tem de 1 a 12 átomos de carbono. Em uma modalidade, R<sup>12</sup> é um grupo 2-etil hexil.

[00144] Em algumas modalidades, nas quais R<sup>12</sup> não é hidrogênio, R<sup>11</sup> tem mais de 12 átomos de carbono, adequadamente mais de 18 átomos de carbono.

[00145] A presente invenção pode fornecer um composto da fórmula:



ou



(y)

[00146] em que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são conforme definido acima e R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00147] O ânion RCOO<sup>-</sup> é adequadamente o resíduo de um ácido conforme previamente descrito no presente documento, por exemplo, em relação ao componente (c) acima.

[00148] A pessoa versada irá verificar que cada um dentre componentes (a), (b) e (c) usados para preparar os compostos de amônio quaternários pode ser fornecido como uma mistura de compostos, por exemplo, uma mistura de isômeros ou oligômeros. Desse modo, os sais de amônio quaternários resultantes também podem compreender uma mistura de compostos.

[00149] O composto de amônio quaternário da invenção pode compreender uma mistura dos regioisômeros mostrados na Figura Y. O mesmo também pode compreender uma mistura de isômeros ópticos diferentes.

[00150] Em uma modalidade, a presente invenção fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

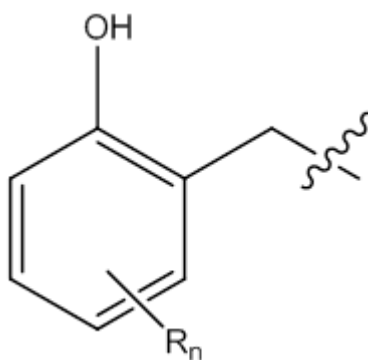
[00151] (a) uma amina terciária da fórmula  $R^1R^2R^3N$ ;

[00152] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

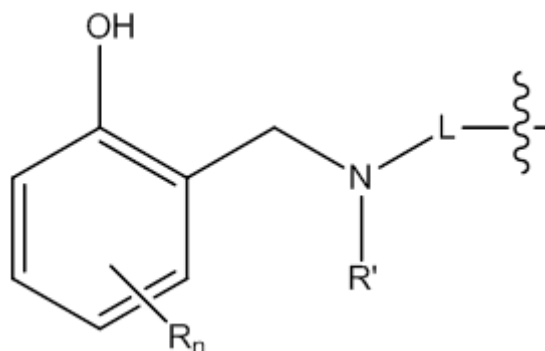
[00153] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono

[00154] em que cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é de modo independente um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído e  $R^3$  é selecionado a partir de:

[00155] (x) uma porção química de alquilenos opcionalmente substituída por fenol da fórmula (A) ou (B)



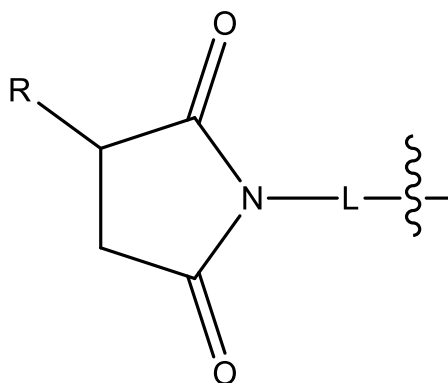
(A):



(B):

[00156] em que n é 0 a 4, preferencialmente 1, R é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído, R' é um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído e L é um grupo de ligação;

[00157] (y) uma porção química de succinimida da fórmula:



[00158] em que R é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído e L é um grupo de ligação; e

[00159] (z) um grupo poli-isobutenila que tem um peso molecular de 100 a 500, preferencialmente de 500 a 2.000.

[00160] Adequadamente, em uma modalidade da presente invenção o componente (a) é selecionado a partir de uma amina terciária que inclui um substituto poli-isobutileno; um produto de reação de Mannich que inclui uma amina terciária e uma amina ou álcool acilado substituínte que inclui uma amina terciária, e o componente (c) é selecionado a partir de um monoácido, um diácido ou um monoéster de um diácido.

[00161] Adequadamente, em uma modalidade da presente invenção, o componente (a) é selecionado a partir de uma amina terciária que inclui um substituto poli-isobutileno; um produto de reação de Mannich que inclui uma amina terciária; e uma amina ou álcool acilado substituínte que inclui uma amina terciária e o componente (c) é selecionado a partir de um diácido ou um monoéster de um diácido.

[00162] Adequadamente, em uma modalidade da presente invenção, o componente (a) é selecionado a partir de uma amina terciária que inclui um substituto poli-isobutileno, um produto de reação de Mannich que inclui uma amina terciária e uma amina ou álcool acilado substituínte que inclui uma amina terciária; e o componente (c) é um monoéster de um diácido.

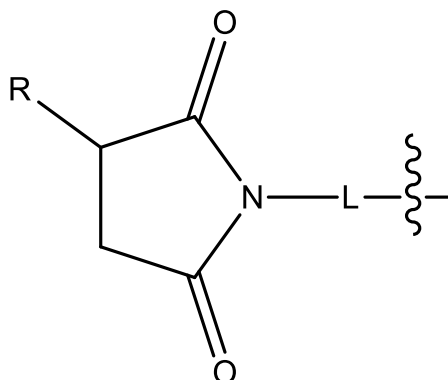
[00163] Em uma modalidade, a presente invenção fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00164] (a) uma amina terciária da fórmula  $R^1R^2R^3N$ ;

[00165] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00166] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono;

[00167] em que cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é de modo independente um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído e  $R^3$  é uma porção química de succinimida da fórmula:



[00168] em que  $R$  é um grupo hidrocarbila opcionalmente

substituído e L é um grupo de ligação; e o componente (c) é selecionado a partir de um monoácido, um diácido ou um monoéster de um diácido.

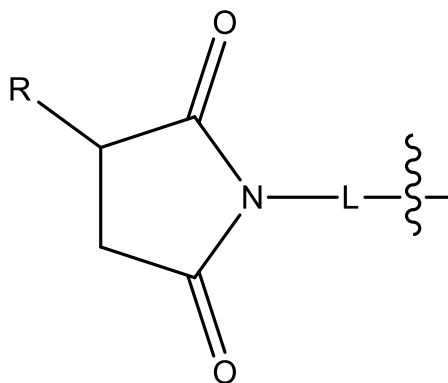
[00169] Em uma modalidade, a presente invenção fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00170] (a) uma amina terciária da fórmula  $R^1R^2R^3N$ ;

[00171] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00172] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono;

[00173] em que cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é de modo independente um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído e  $R^3$  é uma porção química de succinimida da fórmula:



[00174] em que R é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído e L é um grupo de ligação; e o componente (c) é selecionado a partir de um diácido e um monoéster de um diácido.

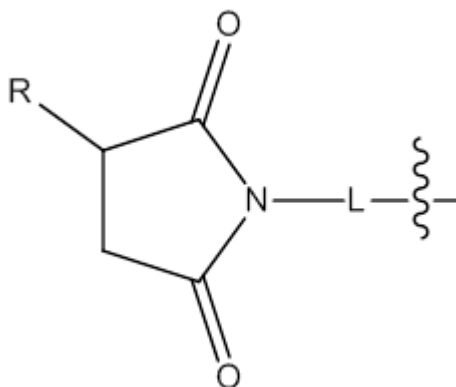
[00175] Em uma modalidade, a presente invenção fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00176] (a) uma amina terciária da fórmula  $R^1R^2R^3N$ ;

[00177] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00178] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00179] em que cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é de modo independente um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído e  $R^3$  é uma porção química de succinimida da fórmula:



[00180] em que R é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído e L é um grupo de ligação; e o componente (c) é um monoéster de um diácido.

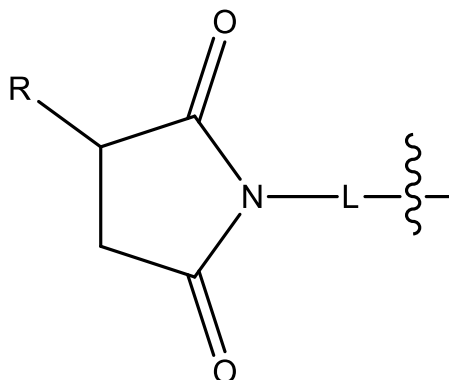
[00181] Em uma modalidade, a presente invenção forneceu um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00182] (a) uma amina terciária da fórmula  $R^1R^2R^3N$ ;

[00183] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00184] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono;

[00185] em que cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é de modo independente um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído e  $R^3$  é uma porção química de succinimida da fórmula:



[00186] em que R é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído e L é um grupo de ligação; e o componente (c) é um monoácido.

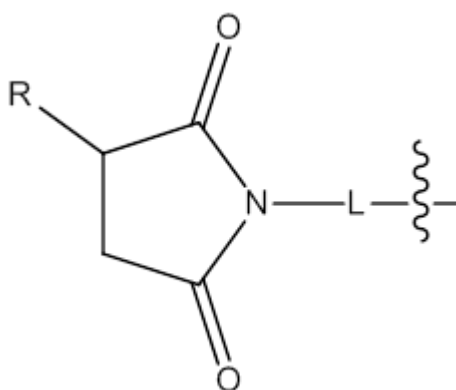
[00187] Em uma modalidade, a presente invenção fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00188] (a) uma amina terciária da fórmula  $R^1R^2R^3N$ ;

[00189] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00190] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono;

[00191] em que cada um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é de modo independente um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído e  $R^3$  é uma porção química de succinimida da fórmula:



[00192] em que R é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído e L é um grupo de ligação; e o componente (c) um derivado de ácido succínico opcionalmente substituído da fórmula

$\text{HOOC}(\text{CH})\text{R}^{10}\text{CHR}^{11}\text{COOR}^{12}$ , em que cada um dentre  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  e  $\text{R}^{12}$  é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído. Preferencialmente, um dentre  $\text{R}^{10}$  e  $\text{R}^{11}$  é hidrogênio e o outro é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído. O grupo hidrocarbila opcionalmente substituído é preferencialmente um grupo poli-isobutenila, preferencialmente que tem um peso molecular de 100 a 5.000, preferencialmente de 300 a 4.000, adequadamente de 450 a 2.500, por exemplo, de 500 a 2.000 ou de 600 a 1.500. Em uma modalidade preferencial,  $\text{R}^{12}$  é um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído, preferencialmente um grupo alquila  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ .

[00193] Em uma modalidade, a presente invenção fornece um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00194] (a) uma amina terciária da fórmula  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ ;

[00195] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00196] (c) um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono;

[00197] em que cada um dentre  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  é de modo independente um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído e  $\text{R}^3$  é um grupo alquila ou alquenila opcionalmente substituído que tem de 1 a 30 átomos de carbono e o componente (c) é um diácido.

[00198] Em algumas modalidades, o componente (a) compreende uma amina terciária da fórmula  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ , em que cada um dentre  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  é de modo independente selecionado a partir de um grupo alquila ou hidroxialquila que tem de 1 a 10 átomos de carbono e o componente (c) é um diácido.

[00199] Em algumas modalidades nas quais o componente (c) é monoéster de um diácido ou um éster parcial de um poliácido componente (a) não é uma amina terciária da fórmula  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ , em que cada um dentre  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  é de modo independente selecionado a partir de um grupo alquila ou hidroxialquila que tem de 1 a 10 átomos de carbono.

[00200] O segundo aspecto da presente invenção fornece um método para preparar um sal de amônio quaternário. As condições adequadas para realizar tais reações são conhecidas pela pessoa versada na técnica e podem ser como descritas em relação aos exemplos.

[00201] Os compostos de amônio quaternários da presente invenção foram revelados eficazes como aditivos de detergente para uso em aditivos de combustível ou lubrificantes.

[00202] Desse modo, a presente invenção fornece o uso de um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto como um aditivo para composições de combustível ou óleo lubrificante.

[00203] A presente invenção pode fornecer o uso de um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto como um aditivo detergente para composições de combustível ou óleo lubrificante.

[00204] A presente invenção pode fornecer o uso de um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto como um aditivo detergente para composições de óleo lubrificante.

[00205] A presente invenção pode fornecer o uso de um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto como um aditivo detergente para composições de combustível.

[00206] A presente invenção pode fornecer o uso de um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto como um aditivo detergente para composições de combustível gasolina ou diesel.

[00207] A presente invenção pode fornecer o uso de um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto como um aditivo detergente para composições de combustível gasolina.

[00208] A presente invenção pode fornecer o uso de um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto como um aditivo detergente para composições de combustível diesel.

[00209] De acordo com um terceiro aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição aditiva que compreende um sal de amônio

quaternário do primeiro aspecto e um diluente ou carreador.

[00210] A composição aditiva do terceiro aspecto pode ser uma composição aditiva para óleo lubrificante.

[00211] A composição aditiva do terceiro aspecto pode ser uma composição aditiva para gasolina.

[00212] Preferencialmente, a composição aditiva do terceiro aspecto é uma composição aditiva para combustível diesel.

[00213] O composto de amônio quaternário é adequadamente presente na composição aditiva em uma quantidade de 1 a 99 % em peso, por exemplo, de 1 a 75 % em peso.

[00214] A composição aditiva pode compreender uma mistura de dois ou mais compostos de amônio quaternários da presente invenção. Em tais modalidades, as quantidades acima se referem adequadamente à quantidade total de todos tais compostos presentes na composição.

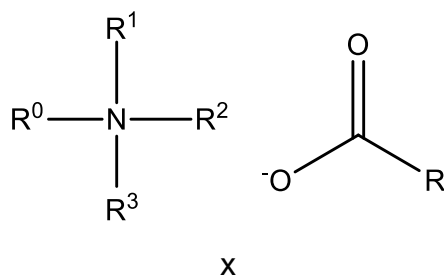
[00215] A composição aditiva pode incluir um ou mais aditivos adicionais. Os mesmos podem ser selecionados a partir de antioxidantes, dispersantes, detergentes, compostos de desativação de metal, agentes anti-decantação de cera, aprimoradores de fluxo a frio, aprimoradores de cetano, redutor de turbidez, estabilizadores, desemulsificantes, antiespumante, inibidores de corrosão, aprimoradores de lubrificante, corantes, marcadores, aprimoradores de combustão, desativadores de metal, máscaras de odor, redutores de arrasto, modificadores de atrito e aprimoradores de condutividade.

[00216] Em algumas modalidades preferenciais, a composição aditiva inclui um ou mais detergentes que contém nitrogênio adicionais.

[00217] A presente invenção pode fornecer uma composição de combustível ou óleo lubrificante que compreende um sal de amônio quaternário do primeiro aspecto.

[00218] De acordo com um quarto aspecto da presente invenção é fornecida uma composição lubrificante que compreende um óleo de viscosidade de lubrificação e como um aditivo um composto de amônio

quaternário da fórmula (X):



[00219] em que R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são, cada um, individualmente uma alquila opcionalmente substituída, alquenila e arila grupo e R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

[00220] Em modalidades preferenciais, o quarto aspecto da presente invenção fornece uma composição lubrificante que compreende um óleo de viscosidade de lubrificação e como um aditivo um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00221] (a) uma amina terciária;

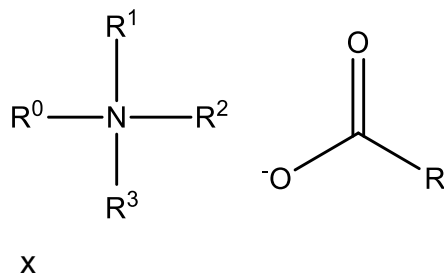
[00222] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00223] (c) um ácido que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00224] Os recursos preferenciais do composto de amônio quaternário são conforme definidos em relação ao primeiro aspecto.

[00225] A composição aditiva do terceiro aspecto adequadamente mediante a diluição com um óleo de viscosidade de lubrificação fornece uma composição lubrificante do quarto aspecto.

[00226] De acordo com um quinto aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição de combustível que compreende como um aditivo um composto de amônio quaternário da fórmula (X):



[00227] em que R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são, cada um, individualmente uma alquila opcionalmente substituída, alquenila e arila grupo e R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

[00228] Em modalidades preferenciais, o quinto aspecto da presente invenção fornece uma composição de combustível que compreende como um aditivo um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00229] (a) uma amina terciária;

[00230] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00231] (c) um ácido que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00232] Os recursos preferenciais do composto de amônio quaternário são conforme definidos em relação ao primeiro aspecto.

[00233] A composição aditiva do terceiro aspecto adequadamente mediante a diluição com combustível fornece uma composição de combustível do quinto aspecto.

[00234] A presente invenção pode fornecer adicionalmente um método para preparar uma composição de combustível, em que o método compreende preparar um sal de amônio quaternário de acordo com o método do segundo aspecto e misturar o sal de amônio quaternário no combustível.

[00235] Preferencialmente, a presente invenção fornece uma composição de combustível que compreende como um aditivo um composto de

amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00236] (a) uma amina terciária;

[00237] (b) um epóxido; e

[00238] (c) um ácido que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00239] A composição de combustível do quinto aspecto da presente invenção pode ser uma composição de gasolina ou uma composição de combustível diesel. Preferencialmente, a mesma é uma composição de combustível diesel.

[00240] Por combustível diesel inclui-se que qualquer combustível adequado para uso em um motor a diesel tanto para uso em estrada ou uso em não estrada. Isso inclui, porém, sem limitação aos combustíveis descritos como diesel, diesel marinho, óleo pesado de combustível, óleo industrial de combustível, etc.

[00241] A composição de combustível diesel da presente invenção pode compreender um óleo de combustível com base em petróleo, especialmente um óleo de combustível destilado intermediário. Tais óleos de combustível destilados geralmente entram em ebulição dentro da faixa de 110 °C a 500 °C, por exemplo, 150°C a 400 °C. O combustível diesel pode compreender destilado atmosférico ou destilado a vácuo, petróleo craqueado ou uma combinação em qualquer proporção de execução direta e fluxos de refinaria como destilados térmica e/ou de cataliticamente craqueados e hidrocraqueados.

[00242] A composição de combustível diesel da presente invenção pode compreender combustíveis Fischer-Tropsch não renovável, como aqueles descritos como combustíveis GTL (gás para líquido), combustíveis CTL (hulha para líquido) e OTL (areias betuminosas para líquido).

[00243] A composição de combustível diesel da presente invenção pode compreender um combustível renovável, como uma composição de

biocombustível ou composição de biodiesel.

[00244] A composição de combustível diesel pode compreender biodiesel de primeira geração. O biodiesel de primeira geração contém ésteres de, por exemplo, óleos vegetais, gordura de origem animal e gorduras vegetais usadas. Essa forma de biodiesel pode ser obtida por transesterificação de óleos, por exemplo, óleo de colza, óleo de soja, óleo de cártamo, óleo de palma 25, óleo de milho, óleo de amendoim, óleo de semente de algodão, sebo, óleo de coco, óleo de jatrofa (*Jatropha*), óleo de semente de girassol, óleo vegetais usados, óleo vegetais hidrogenados ou qualquer mistura dos mesmos, com um álcool, geralmente um monoálcool, geralmente na presença de um catalisador.

[00245] A composição de combustível diesel pode compreender biodiesel de segunda geração. O biodiesel de segunda geração é derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gordura animal e processados, geralmente na refinaria, geralmente com o uso de hidroprocessamento, como o processo H-Bio desenvolvido pela Petrobras. O biodiesel de segunda geração pode ser similar em propriedades e qualidade ao petróleo com base em fluxos de óleo de combustível, por exemplo, diesel renovável produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal etc. e disponibilizado junto à ConocoPhillips como Diesel Renovável e junto à Neste como NExBTL.

[00246] A composição de combustível diesel da presente invenção pode compreender biodiesel de terceira geração. O biodiesel de terceira geração utiliza gaseificação e tecnologia Fischer-Tropsch que inclui aqueles descritos como combustíveis BTL (biomassa para líquido). O biodiesel de terceira geração não difere amplamente de algum biodiesel de segunda geração, mas tem como objetivo explorar a usinagem completa (biomassa) e, desse modo, amplia a base de matéria-prima.

[00247] A composição de combustível diesel pode conter combinações de qualquer uma ou de todas as composições de combustível diesel acima.

[00248] Em algumas modalidades, a composição de combustível

diesel da presente invenção pode ser um combustível diesel combinado que compreende biodiesel. Em tais combinações, o biodiesel pode estar presente em uma quantidade de, por exemplo, até 0,5%, até 1%, até 2%, até 3%, até 4%, até 5%, até 10%, até 20%, até 30%, até 40%, até 50%, até 60%, até 70%, até 80%, até 90%, até 95% ou até 99%.

[00249] Em algumas modalidades, a composição de combustível pode compreender biodiesel puro.

[00250] Em algumas modalidades, a composição de combustível pode compreender um combustível GTL puro.

[00251] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel pode compreender um combustível secundário, por exemplo, etanol. No entanto, preferencialmente, a composição de combustível diesel não contém etanol.

[00252] A composição de combustível diesel da presente invenção pode conter um conteúdo de enxofre relativamente alto, por exemplo, maior que 0,05% em peso, como 0,1% ou 0,2%.

[00253] No entanto, em modalidades preferenciais, o combustível diesel tem um conteúdo de enxofre de no máximo 0,05% em peso, mais preferencialmente de no máximo 0,035% em peso, especialmente de no máximo 0,015%. Combustíveis com níveis ainda mais inferiores de enxofre também são adequados como, combustíveis com menos de 50 ppm de enxofre em peso, preferencialmente menos de 20 ppm, por exemplo, 10 ppm ou menos.

[00254] Adequadamente, o sal de amônio quaternário aditivo está presente na composição de combustível diesel em uma quantidade de pelo menos 0,1ppm, preferencialmente pelo menos 1 ppm, mais preferencialmente pelo menos 5 ppm, adequadamente pelo menos 10 ppm, por exemplo, pelo menos 20 ppm ou pelo menos 25 ppm.

[00255] Adequadamente, o sal de amônio quaternário aditivo está presente na composição de combustível diesel em uma quantidade de menos

que 10.000 ppm, preferencialmente menos que 1.000 ppm, preferencialmente menos que 500 ppm, preferencialmente menos que 250 ppm, adequadamente menos que 200 ppm, por exemplo, menos que 150 ppm ou menos que 100 ppm.

[00256] A composição de combustível diesel do quinto aspecto da presente invenção pode compreender uma mistura de dois ou mais sais de amônio quaternários do primeiro aspecto. Em tais modalidades, as quantidades acima se referem às quantidades totais de todos tais aditivos presentes na composição.

[00257] A composição de combustível diesel da presente invenção pode incluir um ou mais aditivos adicionais como aqueles que são comumente revelados em combustíveis diesel. Os mesmos incluem, por exemplo, antioxidantes, dispersantes, detergentes, compostos de desativação de metal, agentes anti-decantação de cera, aprimoradores de fluxo a frio, aprimoradores de cetano, redutor de turbidez, estabilizadores, desemulsificantes, antiespumante, inibidores de corrosão, aprimoradores de lubrificante, corantes, marcadores, aprimoradores de combustão, desativadores de metal, máscaras de odor, redutores de arrasto e aprimoradores de condutividade. Exemplos de quantidades adequadas de cada um dentre esses tipos de aditivos serão conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[00258] Em algumas modalidades preferenciais, a composição de combustível diesel da presente invenção compreende um ou mais detergentes adicionais. Os detergentes que contêm nitrogênio são preferenciais.

[00259] Os um ou mais detergentes adicionais podem ser selecionado a partir de:

[00260] (i) um aditivo de sal de amônio quaternário adicional que não é um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto;

[00261] (ii) o produto de uma reação de Mannich entre um aldeído, uma amina e um fenol opcionalmente substituído;

[00262] (iii) o produto de reação de um agente acilante derivado de

ácido carboxílico e uma amina;

[00263] (iv) o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e hidrazina;

[00264] (v) um sal formado pela reação de um ácido carboxílico com di-n-butilamina ou tri-n-butilamina;

[00265] (vi) o produto de reação de um ácido dicarboxílico substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila ou anidrido e um composto amina ou sal no qual o produto compreende pelo menos um grupo aminotriazol; e

[00266] (vii) um aditivo detergente poliaromático substituído.

[00267] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende um aditivo de sal de amônio quaternário adicional que não é um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto.

[00268] O aditivo de sal de amônio quaternário adicional é adequadamente o produto de reação de uma espécie que contém nitrogênio que tem pelo menos um grupo de amina terciária e um agente de quaternização.

[00269] A espécie que contém nitrogênio pode ser selecionada a partir de:

[00270] (x) o produto de reação de um agente de acilação substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila e um composto que compreende pelo menos um grupo de amina terciária e uma amina primária, amina secundária ou grupo álcool;

[00271] (y) um produto de reação de Mannich que compreende um grupo de amina terciária; e

[00272] (z) uma amina substituída por polialquileno que tem pelo menos um grupo de amina terciária.

[00273] Exemplos de sal de amônio quaternário e métodos para preparar o mesmo são descritos nas patentes a seguir, que são incorporadas ao presente documento a título de referência, U.S. 2008/0307698, U.S.

2008/0052985, U.S.2008/0113890 e U.S. 2013/031827.

[00274] O componente (x) pode estar relacionado como o produto de reação de um agente de acilação substituído opcionalmente substituído por hidrocarbila e um composto que tem um átomo de oxigênio ou nitrogênio com capacidade para se condensar com o dito agente de acilação e que tem adicionalmente um grupo amino terciário. Os recursos preferenciais desses compostos são conforme descritos acima em relação ao componente de amina terciária (a) usado para preparar os aditivos de sal de amônio quaternário da presente invenção.

[00275] A preparação de alguns aditivos de sal de amônio quaternário adequados, nos quais a espécie que contém nitrogênio inclui componente (x) é descrita nos documentos WO 2006/135881 e WO2011/095819.

[00276] O componente (y) é um produto de reação de Mannich que tem uma amina terciária. A preparação de sais de amônio quaternários formados de espécie que contém nitrogênio que inclui componente (y) é descrita no documento U.S. 2008/0052985. Os recursos preferenciais desses compostos são conforme descritos acima em relação ao componente de amina terciária (a) usado para preparar os aditivos de sal de amônio quaternário da presente invenção.

[00277] A preparação de aditivos de sal de amônio quaternário nos quais a espécie que contém nitrogênio inclui componente (z) é descrita, por exemplo, no documento US 2008/0113890. Os recursos preferenciais desses compostos são conforme descritos acima em relação ao componente de amina terciária (a) usado para preparar os aditivos de sal de amônio quaternário da presente invenção.

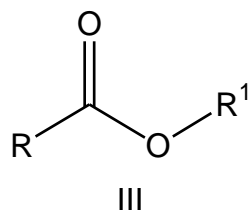
[00278] Para formar os aditivos de sal de amônio quaternário adicionais (l), a espécie que contém nitrogênio que tem um grupo de amina terciária é reagida com um agente de quaternização.

[00279] O agente de quaternização pode ser adequadamente

selecionado a partir de ésteres e não ésteres.

[00280] Em algumas modalidades preferenciais, os agentes de quaternização usados para formar os aditivos de sal de amônio quaternário da presente invenção são ésteres.

[00281] Os agentes de quaternização de éster preferenciais são compostos da fórmula (III):



[00282] na qual R é uma grupo alquenila, arila ou alquilarila opcionalmente substituído por alquila e R<sup>1</sup> é um grupo alquila, arila ou alquilarila C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>. O composto da fórmula (III) é adequadamente um éster de um ácido carboxílico com capacidade para reagir com uma amina terciária para formar um sal de amônio quaternário.

[00283] Os agentes de quaternização adequados incluem ésteres de ácidos carboxílicos que tem um pKa de 3,5 ou menos.

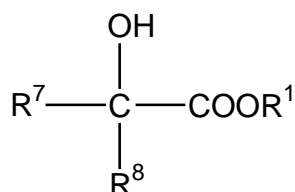
[00284] O composto da fórmula (III) é preferencialmente um éster de um ácido carboxílico selecionado a partir de um ácido carboxílico aromático substituído, um ácido α-hidroxicarboxílico e um ácido policarboxílico.

[00285] Em algumas modalidades preferenciais, o composto da fórmula (III) é um éster de um ácido carboxílico aromático substituído e, desse modo, R é um grupo arila substituído.

[00286] Os compostos especialmente preferenciais da fórmula (III) são ésteres alquílicos inferiores de ácido salicílico como salicilato de metila, salicilato de etila, salicilato de n e i-propil e salicilato de butila, preferencialmente salicilato de metila.

[00287] Em algumas modalidades, o composto da fórmula (III) é um éster de um ácido α-hidroxicarboxílico. Em tais modalidades, o composto tem a

estrutura:



[00288] em que R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> são os mesmos ou diferentes e cada um é selecionado a partir de hidrogênio, alquil, alquenila, araquila ou arila. Os compostos desse tipo adequados para uso no presente documento são descritos no documento EP 1254889.

[00289] Um composto preferencial desse tipo é 2-hidroxiisobutirato de metila.

[00290] Em algumas modalidades, o composto da fórmula (III) é um éster de um ácido policarboxílico. Nessa definição conclui-se que ácidos dicarboxílicos e ácidos carboxílicos têm mais de 2 porções químicas acídicas.

[00291] Um composto especialmente preferencial da fórmula (III) é oxalato de dimetila.

[00292] O agente de quaternização de éster pode ser selecionado a partir de um éster de um ácido carboxílico selecionado a partir de um ou mais de ácido oxálico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido maleico, ácido malônico, ácido cítrico, ácido nitrobenzoico, ácido aminobenzoico e ácido 2, 4, 6-tri-hidróxibenzoico.

[00293] Agentes de quaternização de éster preferenciais incluem oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metila, ftalato de dimetilo, tartrato de dimetilo e salicilato de metila.

[00294] Agentes de quaternização não éster adequados incluem sulfatos de dialquila, halogenatos de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila, epóxidos substituídos por hidrocarbila em combinação com um ácido, halogenatos de alquila, sulfonatos de alquila, sultonas, fosfatos substituídos por hidrocarbila, boratos substituídos por hidrocarbila, nitritos de alquila, nitratos de alquila, hidróxidos, N-óxidos ou misturas dos mesmos.

[00295] Em algumas modalidades, o sal de amônio quaternário pode ser preparado a partir de, por exemplo, um halogenato de alquila ou benzila (especialmente, um cloreto) e, então, submetido a uma reação de troca de íon para fornecer um ânion diferente como parte do sal de amônio quaternário. Tal método pode ser adequado para preparar hidróxidos de amônio quaternários, alcóxidos, nitritos ou nitratos.

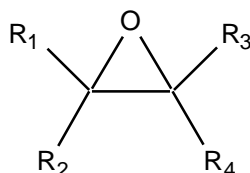
[00296] Agentes de quaternização não éster preferenciais incluem sulfatos de dialquila, halogenatos de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila, epóxidos substituídos por hidrocarbila em combinação com um ácido, halogenatos de alquila, sulfonatos de alquila, sultonas, fosfatos substituídos por hidrocarbila, boratos substituídos por hidrocarbila, N-óxidos ou misturas dos mesmos.

[00297] Sulfatos de dialquila adequados para uso no presente documento como agentes de quaternização incluem aqueles que incluem grupos alquila que tem de 1 a 10 átomos de carbono na cadeia de alquila. Um composto preferencial é sulfato de dimetila.

[00298] Halogenatos de benzila adequados incluem cloretos, brometos e iodetos. Um composto preferencial é brometo de benzilo.

[00299] Carbonatos substituídos por hidrocarbila adequados podem incluir dois grupos hidrocarbila, que podem ser os mesmos ou diferentes. Compostos preferenciais desse tipo incluem carbonato de dietila e carbonato de dimetila.

[00300] Epóxidos substituídos por hidrocarbila adequados têm a fórmula:



[00301] em que cada um dentre  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  e  $R^4$  é de modo independente hidrogênio ou um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído

que tem de 1 a 50 átomos de carbono. Exemplos de epóxidos adequados incluem óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno e óxido de estilbeno. Os epóxidos de hidrocarbila são usados como agentes de quaternização em combinação com um ácido. Em tais modalidades, o ácido não é um ácido do tipo definido em relação ao componente (c) usado para preparar os sais de amônio quaternários da presente invenção.

[00302] Em modalidades nas quais o agente de acilação substituído por hidrocarbila tem mais de um grupo acila e é reagido com o composto da fórmula (I) ou da fórmula (II) é um agente de acilação dicarboxílico nenhum ácido separado precisa ser adicionado. No entanto, em outras modalidades, um ácido como ácido acético pode ser usado.

[00303] Especialmente, agentes de quaternização de epóxido preferenciais são óxido de propileno e óxido de estireno.

[00304] Sultonas adequadas incluem propano sultona e butano sultona.

[00305] Fosfatos substituídos por hidrocarbila adequados incluem fosfatos de dialquila, fosfatos de trialquila e ditiofosfatos O,O-dialquila.

[00306] Grupos de borato substituído por hidrocarbila adequados incluem boratos de alquila que têm de 1 a 12 átomos de carbono.

[00307] Nitritos de alquila e nitratos de alquila preferenciais têm de 1 a 12 átomos de carbono.

[00308] Preferencialmente, o agente de quaternização de não éster é selecionado a partir de sulfatos de dialquila, halogenatos de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila, epóxidos substituídos por hidrocarbila em combinação com um ácido e misturas dos mesmos.

[00309] Especialmente agentes de quaternização não éster preferenciais para uso no presente documento são epóxidos substituídos por hidrocarbila em combinação com um ácido. Esses podem incluir modalidades nas quais um ácido separado é fornecido ou modalidades nas quais o ácido é

fornecido pelo composto de amina terciária, ou seja, que é quaternizado. Preferencialmente, o ácido é fornecido pela amina terciária molécula, ou seja, que é quaternizada.

[00310] Agentes de quaternização preferenciais para uso no presente documento incluem oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metila, salicilato de metila e óxido de estireno ou óxido de propileno opcionalmente em combinação com um ácido adicional.

[00311] A título de esclarecimento, em tais modalidades, o ácido adicional não é um ácido que inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono conforme definido no primeiro aspecto.

[00312] Um sal de amônio quaternário adicional especialmente preferencial para uso no presente documento é formado ao reagir salicilato de metila ou oxalato de dimetilo com o produto de reação de um anidrido succínico substituído por poli-isobutileno que tem um peso molecular PIB de 700 a 1.300 e dimetilaminopropilamina.

[00313] Outros sais de amônio quaternários adicionais adequados incluem terpolímeros quaternizados, por exemplo, conforme descrito no documento US2011/0258917; copolímeros quaternizados, por exemplo, conforme descrito no documento US2011/0315107; e o compostos de nitrogênio quaternizados isentos de ácido revelados no documento US2012/0010112.

[00314] Adicionalmente, compostos de amônio quaternários adicionais adequados para uso na presente invenção incluem os compostos de amônio quaternários descritos nos pedidos copedentes do pedido WO2013/017889.

[00315] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende o produto de uma reação de Mannich entre um aldeído, uma amina e um fenol opcionalmente substituído. Esse produto de reação de Mannich é adequadamente não um sal de amônio quaternário.

[00316] Preferencialmente, o componente aldeído usado para preparar o aditivo de Mannich é um aldeído alifático. Preferivelmente, o grupo alquila tem de 1 a 10 átomos de carbono. Mais preferencialmente, o aldeído é formaldeído.

[00317] A amina usada para preparar o aditivo de Mannich é preferencialmente uma poliamina. Isso pode ser selecionado a partir de qualquer composto que inclui dois ou mais grupos de amina. Preferencialmente, a poliamina é uma poliamina polialquilenos, preferencialmente um poliamina polietileno. Mais preferencialmente, a poliamina compreende tetraetilenopentamina ou etilenodiamina.

[00318] O componente fenol opcionalmente substituído usado para preparar o aditivo de Mannich pode ser substituído com 0 a 4 grupos no anel aromático (além do fenol OH). Por exemplo, o mesmo pode ser um cresol substituído por hidrocarbila. Mais preferencialmente, o componente fenol é um fenol mono-substituído. Preferencialmente, o mesmo é um fenol substituído por hidrocarbila. Substitutos hidrocarbila preferenciais são substitutos alquila que tem de 4 a 28 átomos de carbono, especialmente de 10 a 14 átomos de carbono. Outros substitutos hidrocarbila preferenciais são substitutos polialceno como substitutos poli-isobutenila que tem pesos moleculares médios de 400 a 2.500, por exemplo, de 500 a 1.500.

[00319] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e uma amina.

[00320] Esses também podem ser chamados no presente documento, em geral, de compostos que contêm nitrogênio acilado.

[00321] Compostos que contêm nitrogênio acilado adequados podem ser produzidos ao reagir um agente de acilação de ácido carboxílico com uma amina e são conhecidos por aqueles versados na técnica.

[00322] Compostos que contêm nitrogênio acilado preferenciais são substituídos com um grupo hidrocarbila opcionalmente substituído. O substituto

hidrocarbila pode estar tanto na porção derivada de agente de acilação de ácido carboxílico da molécula ou na porção derivada de amina da molécula ou ambas. Preferencialmente, no entanto, o mesmo está na porção de agente de acilação. Uma classe preferencial de compostos que contêm nitrogênio acilado adequado para uso na presente invenção são aqueles formados pela reação de um agente de acilação que tem um substituto hidrocarbila de pelo menos 8 átomos de carbono e um composto que compreende pelo menos um grupo de amina primária ou secundária.

[00323] O agente de acilação pode ser um ácido mono- ou policarboxílico (ou equivalente reativo ao mesmo), por exemplo, um ácido substituído por ácido succínico, ftálico ou propiônico ou anidrido.

[00324] O termo “hidrocarbila” é anteriormente definido no presente documento. O substituto hidrocarbila em tais agentes acilantes preferencialmente compreende pelo menos 10, mais preferencialmente pelo menos 12, por exemplo, pelo menos 30 ou pelo menos 40 átomos de carbono. O mesmo pode compreender até cerca de 200 átomos de carbono. Preferencialmente, o substituto hidrocarbila do agente de acilação tem diversos pesos moleculares médios (Mn) de entre 170 a 2.800, por exemplo, de 250 a 1.500, preferencialmente de 500 a 1.500 e mais preferencialmente de 500 a 1.100. Um Mn de 700 a 1.300 é especialmente preferencial. Em uma modalidade particularmente preferencial, o substituto hidrocarbila tem diversos pesos moleculares médios de 700 a 1.000, preferencialmente 700 a 850, por exemplo, 750.

[00325] Substitutos com base em hidrocarbila preferenciais são poli-isobutenos. Tais compostos são conhecidos pelas pessoas versadas na técnica.

[00326] Os agentes de acilação substituídos por hidrocarbila preferenciais são anidridos de poli-isobutenil succínico. Esses compostos são comumente chamados de “PIBSAs” e são conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[00327] Os poli-isobutenos convencionais e chamados de poli-isobutenos "altamente reativos" são adequados para uso na invenção.

[00328] PIBSAs especialmente preferenciais são aqueles que têm um peso molecular PIB (Mn) de 300 a 2.800, preferencialmente de 450 a 2.300, mais preferencialmente de 500 a 1.300.

[00329] Para preparar esses aditivos, o agente acilante derivado de ácido carboxílico é reagido com uma amina. Adequadamente, o mesmo é reagido com uma amina primária ou secundária. Exemplos de aminas adequadas são conhecidas pela pessoa versada na técnica e incluem poliaminas polialquilenos, poliaminas substituídas por heterocíclico e poliaminas aromáticas.

[00330] As aminas preferenciais são poliaminas de polietileno que incluem etilenodiamina, dietilenotriamina, trietenotetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, hexaetileno-heptamina e misturas e isômeros das mesmas.

[00331] Em modalidades preferenciais, o produto de reação do agente de acilação derivado de ácido carboxílico e uma amina incluem pelo menos um grupo de amina primária ou secundária.

[00332] Um composto que contém nitrogênio acilado preferencial para uso no presente documento é preparado ao reagir um agente de acilação derivado de ácido succínico substituído por poli(isobuteno) (por exemplo, anidrido, ácido, éster, etc.), em que o substituto poli(isobuteno) tem diversos pesos moleculares médios (Mn) de entre 170 a 2.800 com uma mistura de etileno poliaminas que têm de 2 a cerca de 9 átomos de amino nitrogênio, preferencialmente de cerca de 2 a cerca de 8 átomos de nitrogênio, por etileno poliamina e cerca de 1 a cerca de 8 grupos etileno. Esses compostos de nitrogênio acilados são adequadamente formados pela reação de uma razão molar de agente de acilação:composto amino de 10:1 a 1:10, preferencialmente de 5:1 a 1:5, mais preferencialmente de 2:1 a 1:2 e ainda mais preferencialmente de 2:1 a 1:1. Em modalidades especialmente preferenciais,

os compostos de nitrogênio acilados são formados pela reação de agente de acilação para composto amino em uma razão molar de cerca de 1,8:1 a 1:1,2, preferencialmente de 1,6:1 a 1:1,2, mais preferencialmente de 1,4:1 a 1:1,1 e ainda mais preferencialmente de 1,2:1 a 1:1. Compostos amino acilados desse tipo e sua preparação são bem conhecidos por aqueles versados na técnica e são descritos, por exemplo, nos documentos EP0565285 e US5925151.

[00333] Em algumas modalidades preferenciais, a composição compreende um detergente do tipo formado pela reação de um agente de acilação derivado de ácido succínico substituído por poli-isobuteno e uma poliamina polietileno. Compostos adequados são, por exemplo, descritos no documento WO2009/040583.

[00334] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e hidrazina.

[00335] Adequadamente, o aditivo compreende o produto de reação entre um ácido succínico substituído por hidrocarbila ou anidrido e hidrazina.

[00336] Preferencialmente, o grupo hidrocarbila do ácido succínico substituído por hidrocarbila ou anidrido compreende um grupo C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>, preferencialmente um grupo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>. De modo alternativo, o grupo hidrocarbila pode ser um grupo poli-isobutileno com diversos pesos moleculares médios entre 200 e 2.500, preferencialmente entre 800 e 1.200.

[00337] A hidrazina tem a fórmula NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>. A hidrazina pode ser hidratada ou não hidratada. O monohidrato de hidrazina é preferencial.

[00338] A reação entre o ácido succínico substituído por hidrocarbila ou anidrido e hidrazina produz uma variedade de produtos, conforme é revelado no documento U.S. 2008/0060259.

[00339] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende um sal formado pela reação de um ácido carboxílico com di-n-butilamina ou tri-n-butilamina. Compostos exemplificativos desse tipo são

descritos no documento U.S. 2008/0060608.

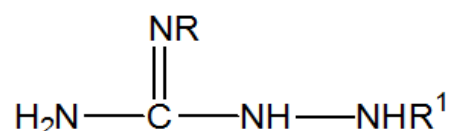
[00340] Tais aditivos podem ser adequadamente o sal di-n-butilamina ou tri-n-butilamina de um ácido graxo da fórmula  $[R'(COOH)_x]_y$ , na qual cada R' é de modo independente um grupo hidrocarboneto de entre 2 e 45 átomos de carbono e x é um número inteiro entre 1 e 4.

[00341] Em uma modalidade preferencial, o ácido carboxílico compreende ácido graxo de resina (TOFA).

[00342] Os recursos preferenciais adicionais de aditivos desse tipo são descritos no documento U.S. 2008/0060608.

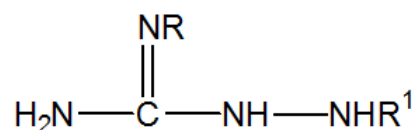
[00343] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende o produto de reação de um ácido dicarboxílico substituído por hidrocarbila ou anidrido e um composto amina ou sal no qual o produto compreende pelo menos um grupo aminotriazol.

[00344] Aditivos desse tipo são adequadamente o produto de reação de um ácido dicarboxílico substituído por hidrocarbila ou anidrido e um composto amina que tem a fórmula:

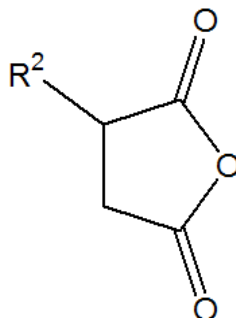


[00345] em que R é selecionado a partir do grupo que consiste em um hidrogênio e um grupo hidrocarbila que contém de cerca de 1 a cerca de 15 átomos de carbono e R<sup>1</sup> é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo hidrocarbila que contém de cerca de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[00346] O aditivo compreende adequadamente o produto de reação de um composto amina que tem a fórmula:

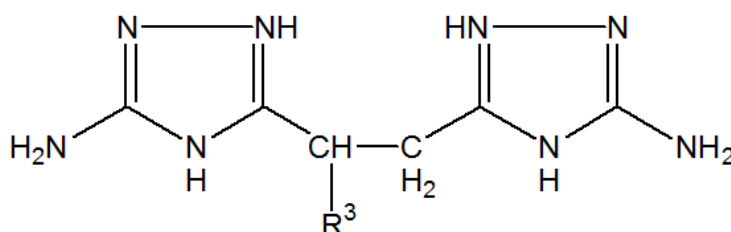


[00347] e um composto hidrocarbila carbonil da fórmula:



[00348] em que  $R^2$  é um grupo hidrocarbila que tem diversos pesos moleculares médios que estão na faixa de cerca de 100 a cerca de 5.000, preferencialmente de 200 a 3.000.

[00349] Sem se ater à teoria, acredita-se que o produto de reação da amina e composto hidrocarbila carbonil seja um aminotriazol, como um composto bis-aminotriazol da fórmula:



[00350] que inclui tautômeros que têm diversos pesos moleculares médios que estão na faixa de cerca de 200 a cerca de 3.000 que contém de cerca de 40 a cerca de 80 átomos de carbono. O anel de cinco membros do triazol é considerado como sendo aromático.

[00351] Os recursos preferenciais adicionais de compostos de aditivo desse tipo são conforme definido no documento U.S. 2009/0282731.

[00352] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende um aditivo detergente poliaromático substituído.

[00353] Um composto preferencial desse tipo é o produto de reação de um naftol etoxilado e paraformaldeído que é, então, reagido com um agente de acilação substituído por hidrocarbila.

[00354] Os recursos preferenciais adicionais desses detergentes são descritos no documento EP1884556.

[00355] Em algumas modalidades, a composição de combustível pode ser uma composição de gasolina de combustível.

[00356] Adequadamente, o sal de amônio quaternário aditivo está presente na composição de combustível gasolina em uma quantidade de pelo menos 0,1 ppm, preferencialmente pelo menos 1 ppm, mais preferencialmente pelo menos 5 ppm, adequadamente pelo menos 10 ppm, por exemplo, pelo menos 20 ppm ou pelo menos 25 ppm.

[00357] Adequadamente, o sal de amônio quaternário aditivo está presente na composição de combustível gasolina em uma quantidade de menos que 10.000 ppm, preferencialmente menos que 1.000 ppm, preferencialmente menos que 500 ppm, preferencialmente menos que 250 ppm, adequadamente menos que 200 ppm, por exemplo, menos que 150 ppm ou menos que 100 ppm.

[00358] A composição de gasolina de combustível do quinto aspecto da presente invenção pode compreender uma mistura de dois ou mais sais de amônio quaternários do primeiro aspecto. Em tais modalidades, as quantidades acima se referem às quantidades totais de todos tais aditivos presentes na composição.

[00359] Em tais modalidades, a composição pode compreender um ou mais detergentes de gasolina selecionado a partir de:

[00360] (p) hidrocarbila – aminas polioxialquileno substituído ou polieteraminas;

[00361] (q) compostos de nitrogênio acilados que são o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e uma amina;

[00362] (r) aminas substituídas por hidrocarbila, em que o substituto hidrocarbila é substancialmente alifático e contém pelo menos 8 átomos de carbono;

[00363] (s) aditivos de base de Mannich que compreende

condensados que contêm nitrogênio de um fenol, aldeído e amina primária ou secundária;

[00364] (t) ésteres aromáticos de um polialquilfenóxicano;

[00365] (u) um aditivo de sal de amônio quaternário adicional que não é um composto de amônio quaternário do primeiro aspecto; e

[00366] (v) aminas hidrocarbila terciárias que têm um máximo de 30 átomos de carbono.

[00367] As aminas ou polieteraminas polioxicileno substituídas por hidrocarbila adequadas (p) são descritas nos documentos U.S. 6217624 e U.S. 4288612. Outras polieteraminas adequadas são aquelas ensinadas nos documentos U.S. 5089029 e .U.S 5112364.

[00368] A composição de gasolina da presente invenção pode compreender compostos de aditivo de nitrogênio acilados (q) que são o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e uma amina. Tais compostos são preferencialmente conforme anteriormente definidos no presente documento em relação ao componente (iii) dos aditivos que podem ser adicionados às composições de combustível diesel da invenção.

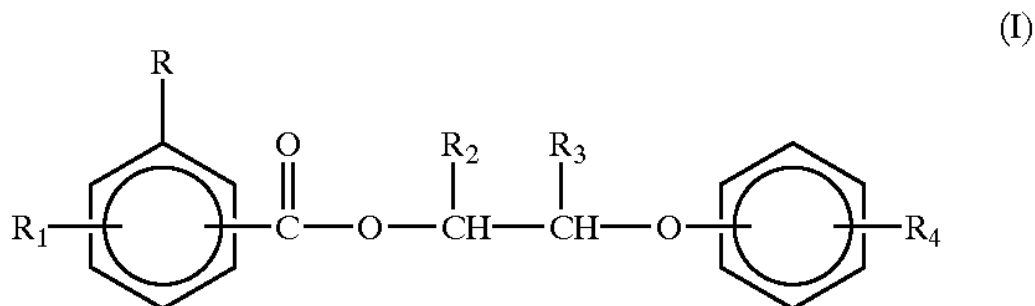
[00369] As aminas substituídas por hidrocarbila (r) adequadas para uso nas composições de combustível gasolina da presente invenção são bem conhecidas por aqueles versados na técnica e são descritos em diversas patentes. Dentre essas estão Patente nº U.S. 3.275.554; nº U.S. 3.438.757; nº U.S. 3.454.555; nº U.S. 3.565.804 e nº U.S. 3.822.209. Essas patentes descrevem aminas hidrocarbila adequadas para uso na presente invenção que incluem seu método de preparação.

[00370] Os aditivos de Mannich (s) compreendem condensados que contêm nitrogênio de um fenol, aldeído e amina primária ou secundária e são adequadamente conforme definido em relação ao componente (ii) dos aditivos adequados para uso em composições de combustível diesel.

[00371] As composições de gasolina da presente invenção podem compreender adicionalmente como aditivos (t) ésteres aromáticos de um

polialquilfenóxicano.

[00372] O componente de éster aromático que pode ser empregado à composição aditiva é um éster aromático de um polialquilfenoxialcano e tem a fórmula geral a seguir:



[00373] ou um sal(is) solúvel(is) em combustível da mesma, em que R é hidróxi, nitro ou  $-(CH_2)_x-NR_5R_6$ , em que  $R_5$  e  $R_6$  são de modo independente hidrogênio ou alquil inferior que tem de 1 a 6 átomos de carbono e x é 0 ou 1;

[00374]  $R_1$  é hidrogênio, hidróxi, nitro ou  $-NR_7R_8$ , em que  $R_7$  e  $R_8$  são de modo independente hidrogênio ou alquil inferior que tem de 1 a 6 átomos de carbono;

[00375]  $R_2$  e  $R_3$  são de modo independente hidrogênio ou alquil inferior que tem de 1 a 6 átomos de carbono; e

[00376]  $R_4$  é um grupo polialquila que tem pesos moleculares médios na faixa de cerca de 450 a 5.000.

[00377] Os recursos preferenciais desses compostos de éster aromático são conforme descritos no documento WO2011141731.

[00378] Os aditivos de sal de amônio quaternário adicionais (u) são adequadamente conforme definidos em relação ao componente (i) dos aditivos adequado para uso em composições de combustível diesel.

[00379] As aminas hidrocarbila terciárias (v) adequadas para uso nas composições de combustível gasolina da presente invenção são aminas

terciárias da fórmula  $R^1R^2R^3N$ , em que  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  são os mesmos ou diferentes resíduos de hidrocarbila  $C_1$ - $C_{20}$  e o número total de átomos de carbono não é maior que 30. Exemplos adequados são N,N dimetil n dodecilamina, 3-(N, N-dimetilamino) propanol e N, N-di(2-hidroxietila)-oleilamina. Os recursos preferenciais dessas aminas hidrocarbila terciárias são conforme descritos no documento U.S. 2014/0123547.

[00380] A composição de gasolina pode compreender adicionalmente um óleo carreador.

[00381] O óleo carreador pode ter qualquer peso molecular adequado. Um peso molecular preferencial está na faixa de 500 a 5.000.

[00382] Em uma modalidade, o óleo carreador pode compreender um óleo de viscosidade de lubrificação, que inclui óleos naturais e sintéticos de viscosidade de lubrificação, derivado de óleo de hidrocrackeamento, hidrogenação, hidroacabamento, não refinado, refinado e óleos refinados novamente ou misturas dos mesmos.

[00383] Os óleos naturais incluem óleos animais, óleos vegetais, óleos minerais ou misturas dos mesmos. Os óleos sintéticos podem incluir óleos de hidrocarboneto como aqueles produzidos por reações Fischer-Tropsch e tipicamente podem ser ceras ou hidrocarbonetos Fischer-Tropsch hidroisomerizadas.

[00384] Em outra modalidade, o óleo carreador pode compreender um carreador de óleo poliéter. Em uma modalidade preferencial, o carreador de óleo poliéter é um mono polialquilenoglicol tratado final, especialmente um mono propilenoglicol tratado final. Os óleos carreadores desse tipo serão conhecidos pela pessoa versada na técnica.

[00385] As composições de combustível gasolina da invenção podem conter um ou mais aditivos adicionais convencionalmente adicionados à gasolina, por exemplo, outros detergentes, dispersantes, antioxidantes, agentes anti-congelamento, desativadores de metal, aditivos de lubrificação, modificadores de atrito, redutor de turbidez, inibidores de corrosão, corantes,

marcadores, aprimoradores de octano, aditivos de recessão de anti-sede de válvula, estabilizadores, desemulsificantes, antiespumante, máscaras de odor, aprimoradores de condutividade e aprimoradores de combustão.

[00386] Os sais de amônio quaternários da presente invenção são úteis como aditivos de detergente para composições de combustível e óleo lubrificante. A inclusão desses aditivos em composições de combustível revelou a redução de depósitos dentro de motores nos quais o combustível é queimado. Isso pode ser alcançado ao prevenir ou reduzir a formação de depósitos, isto é, manter o motor limpo ou pode auxiliar na remoção de depósitos existentes, isto é, limpar um motor sujo.

[00387] Os compostos de amônio quaternários da presente invenção se mostraram particularmente eficazes em motores a diesel, especialmente em motores a diesel modernos que têm um sistema de combustível de alta pressão.

[00388] Devido à demanda de consumidor e à legislação, motores a diesel se tornaram nos últimos anos muito mais eficazes em energia, mostraram desempenho aprimorado e têm emissões reduzidas.

[00389] Esses aprimoramentos em desempenho e emissões foram realizados por aprimoramentos no processo de combustão. Para alcançar a atomização de combustível necessária para essa combustão aprimorada, foi desenvolvido um equipamento de injeção de combustível que usa pressões de injeção maiores e diâmetros de orifício de bico injetor de combustível reduzidos. A pressão de combustível no bico injetor, comumente, tem agora um excesso de 1.500 bar ( $1,5 \times 10^8$  Pa). Para alcançar essas pressões, o trabalho que deve ser feito no combustível também aumenta a temperatura do combustível. Essas pressões e temperaturas altas podem causar degradação do combustível. Além disso, a temporização, quantidade e controle de injeção de combustível se tornaram altamente precisos. Essa medição de combustível precisa deve ser mantida para alcançar desempenho ideal.

[00390] Os motores a diesel que têm sistemas de combustível de

pressão alta podem incluir, porém, sem limitação, motores a diesel de carga pesada e motores a diesel do tipo carro de passageiro pequeno. Os motores a diesel de carga pesada podem incluir motores muito potentes, como o diesel de série 4.000 MTU que tem 20 variantes de cilindro projetados principalmente para navios e geração de potência com emissão de potência até 4.300 kW ou motores como o Renault dXi 7 que tem 6 cilindros e uma emissão de potência de cerca de 240 kW. Um motor a diesel de carro de passageiro típico é o Peugeot DW10 que tem 4 cilindros e emissão de potência de 100 kW ou menos, dependendo da variante.

[00391] Em motores a diesel preferenciais relacionados a essa invenção, um recurso comum é um sistema de combustível de alta pressão. Tipicamente, pressões em excesso de 1.350 bar ( $1,35 \times 10^8$  Pa) são usadas, mas geralmente pressões de até 2.000 bar ( $2 \times 10^8$  Pa) ou mais podem existir.

[00392] Dois exemplos não limitantes de tais sistemas de combustível de pressão alta são: o sistema de injeção por duto comum, no qual o combustível é comprimido ao utilizar uma bomba de alta pressão que fornece o mesmo às válvulas de injeção de combustível através de um duto comum e o sistema de injeção de unidade que integra a bomba de alta pressão e a válvula de injeção de combustível em uma montagem, que alcança a pressão de injeção possível mais alta que excede 2.000 bar ( $2 \times 10^8$  Pa). Em ambos os sistemas, ao pressurizar o combustível, o combustível fica quente, geralmente em temperaturas de cerca de 100 °C ou acima.

[00393] Em sistemas de duto comuns, o combustível é armazenado em pressão alta no duto de acumulador central ou acumuladores separados antes de ser entregue aos injetores. Geralmente, um pouco do combustível aquecido é devolvido para o lado de pressão baixa do sistema de combustível ou devolvido ao tanque de combustível. Em sistemas de injeção de unidade, o combustível é comprimido dentro do injetor a fim de gerar as pressões de injeção altas. Esse, por sua vez, aumenta a temperatura do combustível.

[00394] Em ambos os sistemas, o combustível está presente no

corpo de injetor antes na injeção na qual o mesmo é aquecido adicionalmente devido ao calor da câmara de combustão. A temperatura do combustível na ponta do injetor pode ser tão alta quanto 250 a 350 °C.

[00395] Desse modo, o combustível é estressado em pressões de 1.350 bar ( $1.35 \times 10^8$  Pa) até acima de 2.000 bar ( $2 \times 10^8$  Pa) e temperaturas de cerca de 100 °C a 350 °C antes da injeção, que é algumas vezes recirculado novamente dentro do sistema de combustível aumentando, desse modo, o tempo no qual o combustível experimenta essas condições.

[00396] Um problema comum com motores a diesel é a contaminação do injetor, particularmente, o corpo de injetor e o bico injetor. A sujeira também pode ocorrer no filtro do combustível. A contaminação de bico injetor ocorre quando o bico se torna bloqueado com depósitos do combustível diesel. A sujeira de filtros de combustível pode estar relacionada à recirculação de combustível de volta para o tanque de combustível. Os depósitos aumentam com a degradação do combustível. Os depósitos podem tomar a forma de resíduos similares a coque de carbono, vernizes ou resíduos similares à goma ou pegajosos. Os combustíveis a diesel se tornam mais e mais instáveis conforme os mesmos são mais aquecidos, particularmente se aquecidos sob pressão. Desse modo, os motores a diesel que têm sistemas de combustível de pressão alta podem ocasionar degradação de combustível aumentada. Em anos recentes, a necessidade de reduzir emissões tem levado a novas projeções contínuas de sistemas de injeção para auxiliar no cumprimento de alvos inferiores. Isso tem levado a injetores complexos crescentes e baixa tolerância a depósitos.

[00397] O problema de contaminação de injetor pode ocorrer quando usa-se qualquer tipo de combustíveis a diesel. No entanto, alguns combustíveis podem estar particularmente propensos para causar contaminação ou a contaminação pode ocorrer mais rapidamente quando esses combustíveis são usados. Por exemplo, os combustíveis que contêm biodiesel e aqueles que contêm espécies metálicas podem levar a depósitos

aumentados.

[00398] Quando os injetores se tornam bloqueados ou parcialmente bloqueados, a distribuição de combustível é menos eficaz e há mistura insuficiente do combustível com o ar. Ao longo do tempo, isso leva a uma perda em potência do motor, emissões de escape aumentadas e economia de combustível insuficiente.

[00399] Os depósitos são conhecidos para ocorrer nos canais de aspersão do injetor, o que leva ao fluxo reduzido e perda de potência. Conforme o tamanho do orifício de bico injetor é reduzido, o impacto relativo de acúmulo de depósito se torna mais significativo. Os depósitos também são conhecidos por ocorrer na ponta de injetor. No presente documento, os mesmos afetam o padrão de aspersão de combustível e ocasionam combustão menos eficaz e estão associados a emissões maiores e consumo de combustível aumentado.

[00400] Além desses depósitos de injetor "externo" no orifício de bico e na ponta de injetor que leva ao fluxo reduzido e perda de potência, os depósitos podem ocorrer dentro do corpo de injetor o que causa problemas adicionais. Esses depósitos podem ser chamados de depósitos em injetor a diesel interno (ou IDIDs). IDIDs ocorrem dentro do injetor nas partes móveis críticas. Os mesmos podem impedir o movimento dessas partes, o que afeta a temporização e a quantidade de injeção de combustível. Visto que os motores a diesel modernos operam sob condições muito precisas, e esses depósitos podem ter um impacto significativo no desempenho.

[00401] IDIDs ocasionam diversos problemas, que incluem perda de potência e economia de combustível reduzida devido à medição e combustão de combustível inferiores. Inicialmente, o usuário pode experimentar problemas de partida a frio e/ou execução problemática de motor. Esses depósitos podem levar a uma adesão de injetor mais séria. Isso ocorre quando os depósitos impedem que partes do injetor se movam e, desse modo, o injetor para de funcionar. Quando diversos ou todos os injetores sofrem

aderência, o motor pode falhar completamente.

[00402] É conhecido adicionar detergentes que contêm nitrogênio a combustível diesel para reduzir coqueificação. Os detergentes típicos que contêm nitrogênio incluem aqueles formados pela reação de um derivado de ácido succínico substituído por poli-isobutileno com uma poliamina polialquileno. No entanto, motores mais novos que incluem bicos injetores mais finos são mais sensíveis e combustíveis a diesel atuais podem não ser adequados para uso com os motores novos que incorporam aqueles orifícios de bico menor.

[00403] Conforme mencionado acima, o problema de contaminação de injetor pode ser mais provável de ocorrer quando usa-se composições de combustível que compreendem espécies de metal. Diversas espécies de metal podem estar presentes em composições de combustível. Isso pode ser devido à contaminação do combustível durante a fabricação, armazenamento, transporte ou uso ou devido à contaminação de aditivos de combustível. Espécies de metal também podem ser adicionadas aos combustíveis deliberadamente. Por exemplo, os metais de transição são, algumas vezes, adicionados aos catalisadores suportados por combustível, por exemplo, para aprimorar o desempenho de filtros de particulado de diesel.

[00404] Os presentes inventores acreditam que os problemas de adesão de injetor ocorrem quando espécies de metal ou amônia, particularmente espécies de sódio, reagem com espécies de ácido carboxílico no combustível.

[00405] Acredita-se que a contaminação de sódio de combustível diesel e a formação resultante de sais de carboxilato seja uma importante causa de adesão de injetor.

[00406] Em modalidades preferenciais, as composições de combustível diesel usadas na presente invenção compreendem sódio e/ou cálcio. Preferencialmente, os mesmos compreendem sódio. O sódio e/ou o cálcio estão tipicamente presentes em uma quantidade total de 0,01 a 50 ppm,

preferencialmente de 0,05 a 5 ppm preferencialmente, 0,1 a 2 ppm, como 0,1 a 1 ppm.

[00407] Outras espécies que contêm metal também podem estar presentes como um contaminante, por exemplo, através da corrosão de superfícies de metal e de óxido de metal por espécies ácidas presentes no combustível ou de óleo lubrificante. Em uso, combustíveis como combustíveis a diesel sistematicamente entram em contato com superfícies de metal, por exemplo, em sistemas de abastecimento de veículo, tanques de combustível, meios de transporte de combustível etc. Tipicamente, contaminação que contém metal pode compreender metais de transição como zinco, ferro e cobre; outros metais de grupo I ou grupo II e outros metais, como chumbo.

[00408] A presença de espécies que contêm metal pode dar origem aos depósitos de filtro de combustível e/ou depósitos de injetor externo que incluem depósitos de ponta injetora e/ou depósitos de bico.

[00409] Além de contaminação que contém metal que pode estar presente em combustíveis a diesel, há circunstâncias nas quais as espécies que contêm metal podem ser deliberadamente adicionadas ao combustível. Por exemplo, conforme é conhecido na técnica, espécies de catalisador sustentadas por combustível que contêm metal podem ser adicionadas para auxiliar com a regeneração de coletores de particulado. A presença de tais catalisadores também pode dar origem a depósitos de injetor quando os combustíveis são usados em motores a diesel que têm sistemas de combustível de pressão alta.

[00410] A contaminação que contém metal, dependendo de sua fonte, pode estar na forma de compostos ou complexos solúveis ou particulados insolúveis. Os catalisadores sustentados por combustível que contém metal são geralmente compostos ou complexos solúveis ou espécies coloidais.

[00411] Em algumas modalidades, o combustível diesel pode compreender espécies que contêm metal que compreende um catalisador

sustentado por combustível. Preferencialmente, o catalisador sustentado por combustível compreende um ou mais metais selecionados a partir de ferro, cério, platina, manganês e metais de Grupo I e Grupo II, por exemplo, cálcio e estrôncio. Mais preferencialmente, o catalisador sustentado por combustível compreende um metal selecionado a partir de ferro e cério.

[00412] Em algumas modalidades, o combustível diesel pode compreender espécies que contêm metal que compreende zinco. O zinco pode estar presente em uma quantidade de 0,01 a 50 ppm, preferencialmente de 0,05 a 5 ppm, mais preferencialmente 0,1 a 1,5 ppm.

[00413] Tipicamente, a quantidade total de todas as espécies que contêm metal no combustível diesel, expressada em termos do peso total de metal nas espécies, é entre 0,1 e 50 ppm em peso, por exemplo, entre 0,1 e 20 ppm, preferencialmente entre 0,1 e 10 ppm em peso, com base no peso do combustível diesel.

[00414] É vantajoso fornecer uma composição de combustível diesel que impede ou reduz a ocorrência de depósitos em um motor a diesel. Tais depósitos podem incluir depósitos de injetor "externo" como depósitos em e ao redor do orifício de bico e na ponta de injetor e depósitos de injetor "interno" ou IDIDs. Pode-se considerar que tais composições de combustível realizam uma função "manter limpo", isto é, as mesmas impedem ou inibem a contaminação. Também é desejável fornecer uma composição de combustível diesel que ajudaria a limpar os depósitos desses tipos. Tal composição de combustível que, quando queimada em um motor a diesel, remove os depósitos do mesmo, efetua, desse modo, a "limpeza" de um motor já sujo.

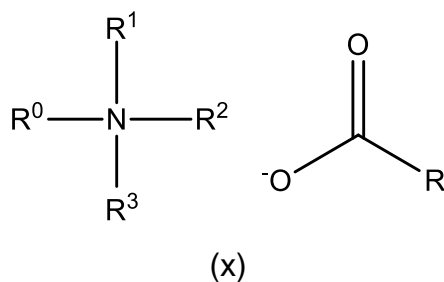
[00415] Assim como com propriedades "manter limpo", a propriedade "limpar" de um motor sujo pode fornecer vantagens significativas. Por exemplo, a limpeza superior pode levar a um aumento em potência e/ou um aumento em economia de combustível. Além disso, a remoção de depósitos de um motor, em particular de injetores, pode levar a um aumento em intervalo de tempo antes da manutenção ou substituição de injetor ser

necessária reduzindo, desse modo, custos de manutenção.

[00416] Embora pelas razões mencionadas acima, os depósitos em injetores sejam um problema particular revelado em motores a diesel modernos com sistemas de combustíveis de pressão alta, é desejável fornecer uma composição de combustível diesel que também fornece detergência eficaz em motores a diesel tradicionais antigos, de modo que um único combustível fornecido nas bombas possa ser usado em motores de todos os tipos.

[00417] Também é desejável que as composições de combustível reduzam a contaminação de filtros de combustível de veículo. É útil fornecer composições que impedem ou inibem a ocorrência de depósitos de filtro de combustível, isto é, fornecer uma função “manter limpo”. É útil fornecer composições que removem depósitos existentes de depósitos de filtro de combustível, isto é, fornecem uma função “limpar”. As composições que têm capacidade para fornecer ambas essas funções são especialmente úteis.

[00418] De acordo com um sexto aspecto da presente invenção, é fornecido um método para aprimorar o desempenho de um motor, em que o método compreende combustão no dito motor da composição de combustível que compreende como um aditivo um composto de amônio quaternário da fórmula (X):



[00419] em que R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são, cada um, individualmente um grupo alquila, alquenila e arila opcionalmente substituído e R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

[00420] Em modalidades preferenciais, o sexto aspecto da presente

invenção fornece um método para aprimorar o desempenho de um motor, em que o método compreende combustão no dito motor de uma composição de combustível que compreende como um aditivo um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00421] (a) uma amina terciária;

[00422] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00423] (c) um ácido que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 6 átomos de carbono.

[00424] Os recursos preferenciais do sexto aspecto da presente invenção são conforme definido em relação ao primeiro, segundo, terceiro e quinto aspectos.

[00425] O sexto aspecto da presente invenção pode fornecer adequadamente um método para aprimorar o desempenho de um motor que compreende as etapas de: preparar um aditivo quaternário de acordo com o método do segundo aspecto; adicionar o sal de amônio quaternário aditivo a uma composição de combustível e queimar a composição aditivada de combustível no motor.

[00426] Preferencialmente, o sexto aspecto da presente invenção compreende combustão em um motor de uma composição de combustível que compreende como um aditivo um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00427] (a) uma amina terciária;

[00428] (b) um epóxido; e

[00429] (c) um ácido que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00430] No método do sexto aspecto, o motor pode ser um motor a gasolina e a composição de combustível pode ser um combustível de gasolina.

[00431] Preferencialmente no método do sexto aspecto, o motor é um motor a diesel e a composição de combustível é uma composição de

combustível diesel.

[00432] O método do sexto aspecto da presente invenção é particularmente eficaz no aprimoramento do desempenho de um motor a diesel moderno que tem um sistema de combustível de alta pressão.

[00433] Tais motores a diesel podem ser caracterizados de diversas maneiras.

[00434] Tais motores são tipicamente equipados com equipamento de injeção de combustível que cumprem ou excedem a legislação de emissões “Euro 5” ou legislação equivalente nos EUA ou outros países.

[00435] Tais motores são tipicamente equipados com injetores de combustível que têm uma pluralidade de aberturas, em que cada abertura tem uma entrada e uma saída.

[00436] Tais motores podem ser caracterizados por aberturas que são afuniladas para que o diâmetro de entrada dos orifícios aspersores seja maior que o diâmetro de saída.

[00437] Tais motores modernos podem ser caracterizados por aberturas que têm um diâmetro de saída de menos que 500  $\mu\text{m}$ , preferencialmente menos que 200  $\mu\text{m}$ , mais preferencialmente menos que 150  $\mu\text{m}$ , preferencialmente menos que 100  $\mu\text{m}$ , ainda mais preferencialmente menos que 80  $\mu\text{m}$  ou menos.

[00438] Tais motores a diesel modernos podem ser caracterizados por aberturas na quais uma borda interna da entrada é arredondada.

[00439] Tais motores a diesel modernos podem ser caracterizados pelo injetor que tem mais de uma abertura, adequadamente mais de 2 aberturas, preferencialmente mais de 4 aberturas, por exemplo, 6 ou mais aberturas.

[00440] Tais motores a diesel modernos podem ser caracterizado por uma temperatura de ponta operacional em excesso de 250 °C.

[00441] Tais motores a diesel modernos podem ser caracterizados por um sistema de injeção de combustível que fornece uma pressão de

combustível de mais de 135 MPa (1.350 bar), preferencialmente mais de 150 MPa (1.500 bar), mais preferencialmente mais de 200 MPa (2.000 bar). Preferencialmente, o motor a diesel tem sistema de injeção de combustível que compreende um sistema de injeção por duto comum.

[00442] O método da presente invenção preferencialmente aprimora o desempenho de um motor que tem uma ou mais das características descritas acima.

[00443] O método da presente invenção aprimora o desempenho de um motor. Esse aprimoramento no desempenho é adequadamente alcançado ao reduzir depósitos no motor.

[00444] A presente invenção pode, portanto, fornecer um método para combater depósitos em um motor que compreende combustão no dito motor de uma composição de combustível do quarto aspecto.

[00445] O sexto aspecto da presente invenção se refere preferencialmente a um método para combater depósitos em um motor, preferencialmente um motor a diesel. Combater depósitos pode envolver a redução ou a prevenção da formação de depósitos em um motor comparado a quando há execução do motor com o uso de combustível não aditivado. Tal método pode estar relacionado a alcançar o desempenho “manter limpo”.

[00446] Combater os depósitos pode envolver a remoção de depósitos existentes em um motor. Isso pode estar relacionado a alcançar o desempenho “limpar”.

[00447] Em modalidades especialmente preferenciais, o método do sexto aspecto da presente invenção pode ser usado para fornecer desempenho “manter limpo” e “limpar”.

[00448] Conforme explicado acima, os depósitos podem ocorrer em locais diferentes dentro de um motor a diesel, por exemplo, um motor a diesel moderno.

[00449] A presente invenção é particularmente útil na prevenção ou redução ou remoção de depósitos internos em injetores de motores que

operam em pressões e temperaturas altas na quais o combustível pode ser recirculado e que compreendem uma pluralidade de aberturas finas através das quais o combustível é distribuído para o motor. A presente invenção encontra utilidade em motores para veículos de carga pesada e veículos de passageiro. Os veículos de passageiros que incorporam um motor de injeção direta de alta velocidade (ou HSDI) podem, por exemplo, se beneficiar da presente invenção.

[00450] A presente invenção também pode fornecer desempenho aprimorado em motores a diesel modernos que têm um sistema de combustível de alta pressão ao controlar depósitos de injetor externo, por exemplo, aqueles que ocorrem no bico injetor e/ou na ponta injetora. A habilidade para fornecer controle de depósitos de injetor interno e depósitos de injetor externo é uma vantagem útil da presente invenção.

[00451] Adequadamente, a presente invenção pode reduzir ou impedir a formação de depósitos de injetor externo. A mesma pode, portanto, fornecer o desempenho “manter limpo” em relação aos depósitos de injetor externo.

[00452] Adequadamente, a presente invenção pode reduzir ou remover depósitos de injetor externo existentes. A mesma pode, portanto, fornecer desempenho “limpar” em relação aos depósitos de injetor externo.

[00453] Adequadamente, a presente invenção pode reduzir ou impedir a formação de depósitos em injetor a diesel interno. A mesma pode, portanto, fornecer o desempenho “manter limpo” em relação aos depósitos em injetor a diesel interno.

[00454] Adequadamente, a presente invenção pode reduzir ou remover depósitos em injetor a diesel interno existentes. A mesma pode, portanto, fornecer o desempenho “limpar” em relação aos depósitos em injetor a diesel interno.

[00455] A presente invenção também pode combater os depósitos em filtros de combustível de veículo. Isso pode incluir reduzir ou impedir a

formação de depósitos (desempenho “manter limpo”) ou a redução ou remoção de depósitos existentes (desempenho “limpar”).

[00456] As composições de combustível diesel da presente invenção também podem fornecer desempenho aprimorado quando usadas com motores a diesel tradicionais. Preferencialmente, o desempenho aprimorado é alcançado quando com o uso das composições de combustível diesel em motores a diesel modernos que têm sistemas de combustível de pressão alta e quando com o uso das composições em motores a diesel tradicionais. Isso é importante devido ao fato de que o mesmo permite um único combustível a ser fornecido que pode ser usado em motores novos e veículos mais antigos.

[00457] A remoção ou redução de IDIDs de acordo com a presente invenção levará a um aprimoramento no desempenho do motor.

[00458] O aprimoramento no desempenho do sistema de motor a diesel pode ser medido de diversas maneiras. Os métodos adequados dependerão do tipo de motor e se o desempenho “manter limpo” e/ou “limpar” é medido.

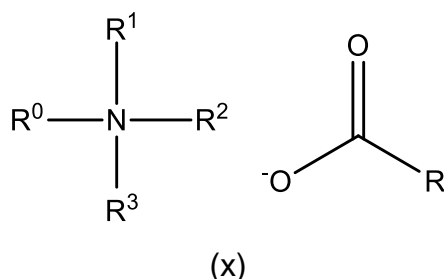
[00459] Um aprimoramento no desempenho “manter limpo” pode ser medido em comparação com um combustível de base. O desempenho “limpar” pode ser observado por um aprimoramento no desempenho de um motor já sujo.

[00460] A eficácia de aditivos de combustível é geralmente avaliada com o uso de um teste de motor controlado.

[00461] Na Europa, o Conselho Europeu de Coordenação para o desenvolvimento de testes de desempenho para combustíveis de transporte, lubrificantes e outros fluidos (o corpo industrial conhecido como CEC), tem desenvolvido um teste para aditivos para motores a diesel modernos, como motores HSDI. O teste CEC F-98-08 é usado para avaliar se o combustível diesel é adequado para uso em motores que cumprem as novas regulações de emissões da União Europeia conhecidas como regulações “Euro 5”. O teste

tem como base um motor de Peugeot DW10 com o uso de injetores Euro 5 e é comumente chamado de teste DW10. Esse teste mede a perda de potência no motor devido aos depósitos nos injetores, e é adicionalmente descrito no exemplo 6.

[00462] De acordo com um sétimo aspecto da presente invenção há o uso de um aditivo em uma composição de combustível para aprimorar o desempenho de um motor em combustão com a dita composição de combustível, em que o aditivo é um composto de amônio quaternário da fórmula (X):



[00463] em que  $\text{R}^0$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  são, cada um, individualmente uma alquila opcionalmente substituída, alquenila e arila grupo e R inclui uma porção química de hidrocarbila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono.

[00464] De acordo com um sétimo aspecto da presente invenção, há o uso de um aditivo em uma composição de combustível para aprimorar o desempenho de um motor que entra em combustão com a dita composição de combustível, em que o aditivo é um composto de amônio quaternário que é o produto de reação de:

[00465] (a) uma amina terciária;

[00466] (b) um agente alquilante ativado por ácido; e

[00467] (c) um ácido que inclui uma porção química de alquila ou alquenila opcionalmente substituída que tem pelo menos 5 átomos de carbono, preferencialmente pelo menos 6 átomos de carbono.

[00468] Os recursos preferenciais do sétimo aspecto da presente

invenção são conforme definido em relação ao primeiro, segundo, terceiro e quinto aspectos e, especialmente, conforme definido em relação ao sexto aspecto.

[00469] A invenção agora será adicionalmente ilustrada em referência aos exemplos não limitantes a seguir. Nos exemplos que seguem os valores fornecidos em partes por milhão (ppm) para lidar com taxas denota quantidade de agente ativo, não a quantidade de uma formulação conforme adicionada e que contém um agente ativo. Todas as partes por milhão estão em peso.

#### EXEMPLO 1

[00470] Aditivo A1 foi preparado como a seguir.

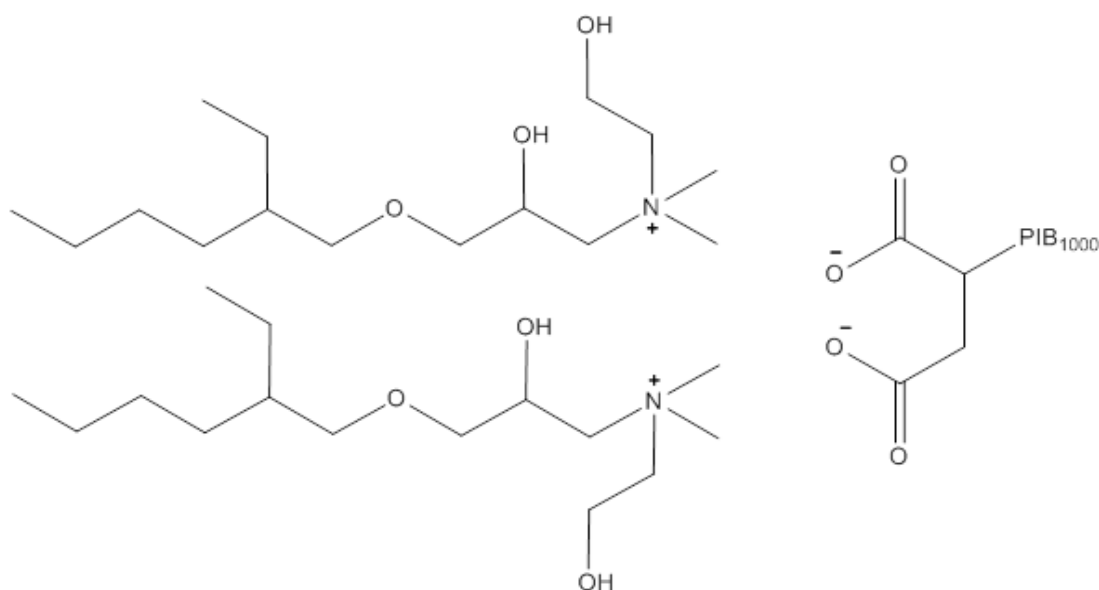
[00471] Uma amostra de anidrido succínico poli-isobutenil preparada a partir de 1.000 MW pib (PIB1000SA) foi hidrolisada por reação com um leve excesso de água em 90 a 95 °C. O valor de ácido do PIB1000SAcid resultante foi determinado para ser 1,50 mmol/g por titulação em relação a 0,1 N metóxido de lítio em tolueno.

[00472] A amostra de PIB1000SAcid (50,10 g, 75 mmol CO<sub>2</sub>H) foi carregada em um frasco de fundo redondo de 3 gargalos. O frasco foi ajustado com fluxo de N<sub>2</sub>, condensador de refluxo, barra de agitação e cavidade termopar. Um banho de óleo controlado de modo termostático para manter 105 °C foi usado para aquecer os conteúdos de frasco com agitação. O frasco foi carregado com Shellsol AB (70,73 g) e foi aquecido com agitação forte a 95 °C. A água (3,384 g, 188 mmol, 2,51 equivalentes a CO<sub>2</sub>H) foi adicionada formando uma solução turva.

[00473] N,N-dimetil etanolamina (6,76 g, 76 mmol, 1,0 equivalentes) foi, então, adicionado. Isso reduziu significativamente, mas não removeu a turbidez. FTIR confirmou a formação de um sal de amina. Após um adicional de duas horas, um segundo espectro de FTIR foi essencialmente não carregado a partir do primeiro.

[00474] 2-etilhexilglicidil éter (14,06 g, 75,6 mmol, 1,01

equivalentes) foi adicionado, abaixou a temperatura de 94 para 88 °C. O aquecimento continuou e após um adicional de 90 minutos em uma temperatura de 95 °C, um espectro FTIR adicional foi adquirido. O pico associado ao sal carboxilato mudou ligeiramente para 1.574 cm<sup>-1</sup> e dobrou aproximadamente em altura em relação às absorvências de CH<sub>2</sub> em 1.463 e 1.455 cm<sup>-1</sup>. O aditivo A1, o di-sal de amônio quaternário de PIB1000SAcid por meio da abertura do anel de 2-etilhexilglicidil éter com N,N-dimetil etanolamina foram formados como uma solução de 50% em solvente aromático.



**Aditivo A1**

## EXEMPLO 2

[00475] Adicionalmente, os compostos da invenção e compostos comparativos foram preparados com o uso de um método análogo ao exemplo 1, exceto que o ácido foi substituído por um ácido que tem a fórmula HOOCCHRCH<sub>2</sub>COOH, como a seguir:

Composto	R
A2	PIB 750 MW
A3	PIB 440 MW

A4	PIB 260 MW
A5	<i>n</i> -C18
A6	<i>n</i> -C12
A7 (comparativo)	H

[00476] Em cada caso, a mesma amina e epóxido conforme o exemplo 1 foram usados.

### EXEMPLO 3

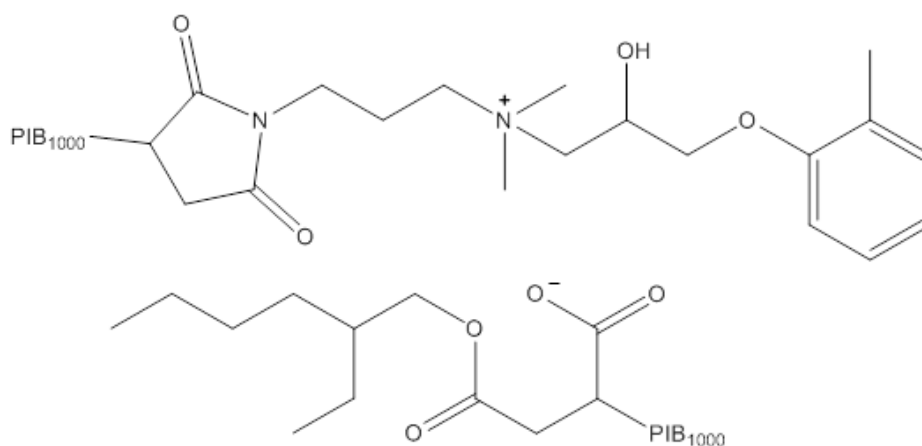
[00477] O aditivo A8 foi preparado como a seguir.

[00478] Um frasco de fundo arredondado de 3 gargalos de 100 cm<sup>3</sup> foi carregado com PIB1000SA (19,73 g, 15,4 mmol de anidrido por titulação LiOMe) e 2-etilhexanol (2,008 g, 15,4 mmol, 1,008 equivalentes). O frasco foi ajustado com fluxo de N<sub>2</sub>, condensador de refluxo, barra de agitação e cavidade termopar. Um banho de óleo controlado de modo termostático para manter 105 °C foi usado para aquecer os conteúdos de frasco com agitação a 83 °C. A temperatura do termostato de banho de óleo foi reajustado a 110 °C. O monitoramento de reação por FTIR confirmou que a reação foi substancialmente completa e um meio-éster, meio-ácido formado após uma hora. Uma alíquota adicional de 2-etilhexanol (0,204 g, 0,1 equivalentes) foi adicionada e FTIR usado para confirmar que nenhuma reação adicional ocorreu após 40 minutos adicionais.

[00479] Uma amostra anteriormente preparada de PIB1000SI-DMAPA (produto de reação de PIB1000SA com N,N-dimetil propilamina, 21,18 g, 15,5 mmol, 1,01 equivalentes) e 2-metilfenilglicidil éter, 2,526 g, 15,4 mmol, 1,0 equivalentes) foi adicionado ao frasco de reação. O monitoramento de FTIR mostrou que um pico a cerca de 1.589 cm<sup>-1</sup>, consistente com a formação de um sal carboxilato, começou para formar imediatamente. Após 3 horas, o pico dobrou em intensidade e se deslocou para 1.573 cm<sup>-1</sup>. Nenhuma alteração

adicional foi verificada no aquecimento adicional.

[00480] Permitiu-se que o material fosse resfriado e, então, aquecido novamente a 60 °C antes de adicionar solvente Caromax 20 (45,52 g para um total de 50,2% de inativos) para o material de alta viscosidade. Uma mistura homogênea foi formada que compreende Aditivo A2 como uma solução de 50% em solvente aromático.



**Aditivo A8**

#### EXEMPLO 4

[00481] Aditivo A9 da invenção foi preparado com o uso de um método análogo àquele descrito no exemplo 1. Nesse caso, 2 equivalentes molares de dimetiletanolamina foram reagidos com 2 equivalentes molares de óxido dodeciclino e um equivalente de ácido dodecenil succínico.

#### EXEMPLO 5 (COMPARATIVO)

[00482] Aditivo A10 (não da invenção) foi preparada a partir de dimetiletanolamina, 2-etilhexil glicidil éter e ácido acético.

#### EXEMPLO 6 (COMPARATIVO)

[00483] Aditivo B é uma solução de 60% de ingrediente ativo (em solvente aromático) de uma poli-isobutileno succinimida obtida a partir da reação de condensação de um anidrido succínico poli-isobutenil derivado de poli-isobuteno de Mn aproximadamente 750 com uma mistura de poliamina

polietileno de composição média de aproximadamente pentamina tetraetileno. O produto foi obtido ao misturar o PIBSA e poliamina polietileno a 50 °C sob nitrogênio e aquecimento a 160 °C durante 5 horas com remoção de água.

#### EXEMPLO 7 (COMPARATIVO)

##### ADITIVO C

[00484] Um reator foi carregado com 33,2 kg (26,5 mol) de PIBSA (produzido a partir de 1.000 MW PIB e anidrido maleico) e aquecido a 90 °C. DMAPA (2,71 kg, 26,5 mol) foi carregado e a mistura agitada durante 1 hora a 90 a 100 °C. A temperatura foi aumentada a 140 °C durante 3 horas e a água removida. Salicilato de metilo (4,04 kg, 26,5 mol) foi carregado e a mistura mantida a 140 °C durante 8 horas. Caromax 20 (26,6 kg) foi adicionado.

#### EXEMPLO 8

[00485] As composições de combustível a diesel foram preparadas compreendendo os aditivos listados na Tabela 1, adicionadas a alíquotas todas extraídas de um lote comum de combustível de base RF06 e que contém 1 ppm de zinco (como neodecanoato de zinco).

TABELA 1

<b>Composição de Combustível</b>	<b>Aditivo</b>	<b>(ppm ativo)</b>
1	A1	50
2	B	60
3	C	60

[00486] A Tabela 2 abaixo mostra a especificação para o combustível de base RF06.

TABELA 2

Propriedade	Unidades	Limites	Método
-------------	----------	---------	--------

		Mín. Máx.		
Número de Cetano		52,0	54,0	EN ISO 5165
Densidade a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	833	837	EN ISO 3675
Destilação				
50% em v/v de Ponto	°C	245	-	
95% em v/v de Ponto	°C	345	350	
FBP	°C	-	370	
Ponto de Fulgor	°C	55	-	TABELA 22719
Obstrução de Filtro a Frio	°C	-	-5	TABELA 116
Ponto				
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /segundos	2,3	3,3	EN ISO 3104
Aromático Policíclico				
Hidrocarbonetos	% m/m	3,0	6,0	IP 391
Conteúdo de Enxofre	mg/kg	-	10	ASTM D 5453
Corrosão de Cobre		-	1	EN ISO 2160
Resíduo de Carbono				
Conradson em 10% de Dist.	% m/m	-	0,2	EN ISO 10370
Resíduo				
Teor de Cinzas	% m/m	-	0,01	EN ISO 6245
Conteúdo de Água	% m/m	-	0,02	EN ISO 12937
Número de Neutralização				
(Ácido Forte)	mg KOH/g	-	0,02	ASTM D 974
Estabilidade de Oxidação	mg/ml	-	0,025	EN ISO 12205
HFRR (WSD1,4)	µm	-	400	CEC F-06-A-96

Metil Éster Ácido Graxo

proibido

#### EXEMPLO 9

[00487] As composições de combustível de 1 a 3 listadas na Tabela 1 foram testadas de acordo com o método CECF-98-08 DW 10.

[00488] O motor do teste de contaminação de injetor é o PSA DW10BTED4. Em resumo, as características de motor são:

[00489] Projeto: Quatro cilindros em linha, comando de válvula no cabeçote, turbinados com EGR

[00490] Capacidade: 1.998 cm<sup>3</sup>

[00491] Câmara de Combustão: Quatro válvulas, cilindro de calandra no pistão, injeção de direção guiada por parede

[00492] Potência: 100 kW a 4.000 rpm

[00493] Torque: 320 Nm a 2.000 rpm

[00494] Sistema de Injeção: Duto comum com piezo eletronicamente controlado por 6 injetores de orifício.

[00495] Pressão máxima: 1.600 bar (1,6 x 10<sup>8</sup> Pa). Projeto de marca registrada disponível junto à SIEMENS VDO

[00496] Controle de emissões: Se adapta com valores-limite Euro IV quando combinados com sistema pós-tratamento de gás de escape (DPF)

[00497] Esse motor foi escolhido como um projeto representativo do motor a diesel de injeção direta de alta velocidade europeu moderno com capacidade para se adaptar às exigências de emissões europeias atuais e futuras. O sistema de injeção por duto comum usa um projeto de bico altamente eficaz com bordas de entrada arredondadas e orifícios de aspensão cônicos para fluxo hidráulico ideal. Esse tipo de bico, quando combinado com pressão de combustível alta tem permitido avanços a serem alcançados em eficácia de combustão, ruído reduzido e consumo de combustível reduzido, mas são sensíveis às influências que podem atrapalhar o fluxo de combustível,

como formação de depósito nos orifícios de aspersão. A presença desses depósitos causa uma perda significativa de potência de motor e emissões brutas aumentadas.

[00498] O teste é executado com um projeto de injetor futuro representativo de tecnologia de injetor Euro V antecipado.

[00499] É considerado necessário estabelecer uma linha de base confiável de condição de injetor antes de serem iniciados os testes de contaminação, então, um programa de execução de dezesseis horas para os injetores de teste é especificado, com o uso de combustível de referência de não contaminação.

[00500] Detalhes completos do método de teste CEC F-98-08 pode ser obtido a partir do CEC. O ciclo de coqueificação é resumido abaixo.

1. UM CICLO DE AQUECIMENTO (12 MINUTOS) DE ACORDO COM O REGIME A SEGUIR:

<b>Etapa</b>	<b>Duração (minutos)</b>	<b>Velocidade de Motor (rpm)</b>	<b>Torque (Nm)</b>
1	2	Ponto morto	<5
2	3	2.000	50
3	4	3.500	75
4	3	4.000	100

2. 8 HORAS DE OPERAÇÃO DE MOTOR QUE CONSISTE EM 8 REPETIÇÕES DO CICLO A SEGUIR

<b>Etapa</b>	<b>Duração (minutos)</b>	<b>Velocidade de Motor (rpm)</b>	<b>Carga (%)</b>	<b>Torque (Nm)</b>	<b>Ar Intensificador Após IC (°C)</b>
1	2	1.750	(20)	62	45

2	7	3.000	(60)	173	50
3	2	1.750	(20)	62	45
4	7	3.500	(80)	212	50
5	2	1.750	(20)	62	45
6	10	4.000	100	*	50
7	2	1.250	(10)	20	43
8	7	3.000	100	*	50
9	2	1.250	(10)	20	43
10	10	2.000	100	*	50
11	2	1.250	(10)	20	43
12	7	4.000	100	*	50

\* para faixa esperada consulte CEC método CEC-F-98-08

3. RESFRIAR PARA PONTO MORTO EM 60 SEGUNDOS E PONTO MORTO PARA 10 SEGUNDOS

4. 4 HORAS DE PERÍODO DE EMBEBIMENTO

[00501] O método de teste padrão CEC F-98-08 consiste em 32 horas de operação de motor que corresponde a 4 repetições das etapas 1 a 3 acima e 3 repetições da etapa 4, isto é, 56 horas totais de tempo de teste que exclui aquecimento e resfriamento.

[00502] Os resultados desses testes são mostrados na Figura 1.

EXEMPLO 10

[00503] A eficácia dos aditivos detalhados na Tabela 3 abaixo em tipos de motor mais antigos foi avaliada com o uso de um teste industrial padrão - método de teste CEC nº CEC F-23-A-01.

[00504] Esse teste mede coqueificação de bico injetor com o uso de um Motor Peugeot XUD9 A/L e fornece meios de discriminação entre

combustíveis de propensão de coqueificação de bico injetor diferentes. A coqueificação de bico é o resultado de depósitos de carbono que se formam entre a injetor de agulha e a assento de agulha. A deposição do depósito de carbono se deve à exposição da agulha e assento de injetor aos gases de combustão, que causam potencialmente variações indesejáveis em desempenho de motor.

[00505] O motor de Peugeot XUD9 A/L é um motor a diesel de injeção direta de 4 cilindros de 1,9 litro de volume de expulsão, obtido a partir de Motores Peugeot Citroen especificamente para o método CEC PF023.

[00506] O motor de teste é ajustado com injetores limpos que utilizam agulhas de injetor não achatadas . O fluxo de ar, em diversas posições de elevação de agulha, foi medido em uma sonda de fluxo antes do teste. O motor é operado durante um período de 10 horas sob condições cíclicas.

Estágio	Tempo (segundos)	Velocidade (rpm)	Torque (Nm)
1	30	1.200 ± 30	10 ± 2
2	60	3.000 ± 30	50 ± 2
3	60	1.300 ± 30	35 ± 2
4	120	1.850 ± 30	50 ± 2

[00507] A propensão do combustível para promover formação de depósito nos injetores de combustível é determinada ao medir o fluxo de ar de bico injetor novamente no fim do teste e comparar esses valores àqueles antes do teste. Os resultados são expressados em termos de redução de fluxo de ar de porcentagem em diversas posições de elevação de agulha para todos os bicos. O valor médio da redução de fluxo de ar a 0,1mm de elevação de agulha de todos os quatro bicos é considerado o nível de coqueificação de injetor para um certo combustível.

[00508] Os resultados desse teste com o uso das combinações de aditivo especificadas da invenção são mostrados na Tabela 3. Em cada caso, a quantidade de aditivo especificada foi adicionada a um combustível de base RF06 que cumpre a especificação dada na Tabela 2 (exemplo 8) acima.

TABELA 3

Composição	Aditivo (ppm ativo)	XUD-9 % de Perda de Fluxo Médio
	Nenhum	69,0
4	A1 (50)	1,8
5	A2 (50)	2,0
7	A3 (50)	4,0
8	A4 (50)	13,0
9	A5 (50)	2,8
10	A6 (50)	1,3
11 (comparativo)	A7 (50)	45,6
12	A8 (50)	6,3
13	A9 (50)	5,6
14 (comparativo)	A10 (50)	40,8
15 (comparativo)	B (60)	25,5

[00509] Esses resultados mostram que os aditivos de sal de amônio quaternário da presente invenção alcançam uma redução excelente na ocorrência de depósitos em motores a diesel tradicionais.

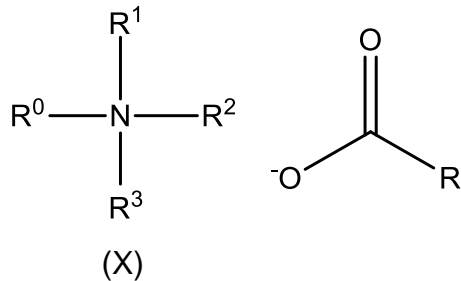
## EXEMPLO 11

[00510] Aditivo A11, um aditivo adicional da invenção, foi preparado como a seguir:

[00511] Com monitoramento de FTIR, uma amostra de ácido oleico de grau técnico (Fisher, 15,31 g) foi feita para misturar com éter isopropilglicidil (6,36 g) por agitação magnética antes da adição de água (3,90 g) e finalmente N, N-dimetil etanolamina (14,45 g). A adição de amina foi acompanhada por um aumento de temperatura de 21 a 30 °C, controlada ao elevar um banho de óleo em temperatura ambiente ao redor do frasco. Após o exoterma inicial ter diminuído, o aquecedor de banho de óleo ter sido ligado e programado para fornecer 100 °C. Após três horas em uma temperatura interna de 94 a 95 °C, a reação foi ajustada, por FTIR, para ser completada. A massa de reação foi transferida para um frasco em formato de pera e removido por evaporação instantânea no evaporador giratório a 100 °C, 0,9 kPa (9 mBar). Os equilíbrios de massa foram consistentes com a formação do sal de ácido oleico 2-hidróxi-N-(2-hidroxi-3-isopropóxi-N,N-dimetilpropan-1-amínio) desejado. Um traço de éster estava evidente no espectro de IR.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de combustível compreendendo como um aditivo um ou mais compostos de amônio quaternário da fórmula (X):



caracterizado pelo fato de que é o produto da reação de:

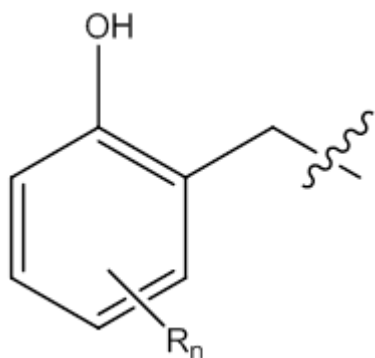
- (a) uma amina terciária de fórmula  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ ;
- (b) um epóxido; e
- (c) um ácido incluindo uma porção de hidrocarbíl opcionalmente substituída com pelo menos 6 átomos de carbono;

em que  $\text{R}^0$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  são, cada um, individualmente um grupo alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituído e  $\text{R}$  é um grupo alquila ou alquenila  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{36}$  opcionalmente substituído, em que  $\text{RCOO}^-$  é o resíduo de monoácido e  $\text{R}^0$  é o resíduo de um epóxido selecionado do grupo consistindo em: óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, epóxi-hexano, óxido de octano e óxido de estilbena, e glicidil éteres e glicidil ésteres;

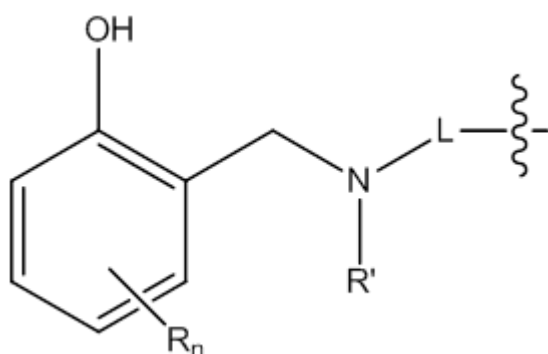
em que cada um de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  é independentemente selecionado a partir de um grupo alquil ou hidroxialquil tendo 1 a 10 átomos de carbono; ou

em que cada um de  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  é independentemente um grupo alquil ou alquenil opcionalmente substituído e  $\text{R}^3$  é selecionado a partir de:

- (X) uma porção alquileno fenol opcionalmente substituída de fórmula (A) ou (B)



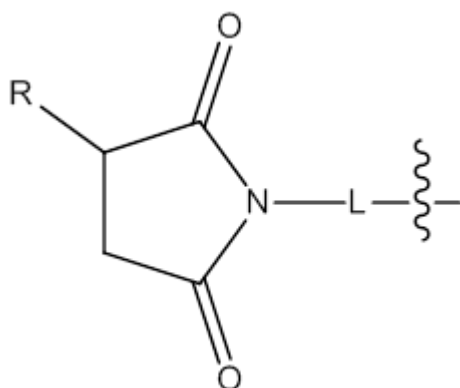
(A)



(B)

em que  $n$  é 0 a 4, de preferência 1,  $R$  é um grupo hidrocarbíl opcionalmente substituído,  $R'$  é um grupo alquil, alquenil ou aril opcionalmente substituído; e  $L$  é um grupo de ligação;

(y) uma porção succinimida de fórmula:



em que  $R$  é um grupo hidrocarbíl opcionalmente substituído e  $L$  é um grupo de ligação; e

(z) um grupo poliisobutenil tendo um peso molecular de 100 a 500, de preferência de 500 a 2000.

2. Composição de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o combustível é combustível diesel.

3. Composição de combustível, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais detergentes adicionais selecionados a partir de:

(i) um aditivo de sal de amônio quaternário adicional que não é um dos um ou mais compostos de amônio quaternário conforme definidos na reivindicação 1;

(ii) o produto de uma reação de Mannich entre um aldeído, uma amina e um fenol opcionalmente substituído;

(iii) o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e uma amina;

(iv) o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e hidrazina;

(v) um sal formado pela reação de um ácido carboxílico com di-n-butilamina ou tri-n-butilamina;

(vi) o produto de reação de um ácido dicarboxílico substituído por hidrocarbíl ou anidrido e um composto amina ou sal no qual o produto compreende pelo menos um grupo aminotriazol; e

(vii) um aditivo detergente poliaromático substituído.

4. Composição de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o combustível é combustível gasolina.

5. Composição de combustível, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais detergentes de gasolina selecionados a partir de:

(p) aminas ou polietaminas substituídas por hidrocarbíl;

(q) compostos de nitrogênio acilados que são o produto de reação de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e uma amina;

(r) aminas substituídas por hidrocarbíl em que o substituto hidrocarbíl é substancialmente alifático e contém pelo menos 8 átomos de carbono;

(s) aditivos de base de Mannich que compreendem condensados que contêm nitrogênio de um fenol, aldeído e amina primária ou secundária;

(t) ésteres aromáticos de um polialquilfenóxicanol;

(u) um aditivo de sal de amônio quaternário adicional que não é um composto de amônio quaternário conforme definido na reivindicação 1; e

(v) aminas hidrocarbíl terciárias que têm um máximo de 30 átomos de carbono.

6. Método para aprimorar o desempenho de um motor caracterizado pelo fato de que o método compreende a combustão no dito motor de uma composição de combustível conforme definida na reivindicação 1.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o motor é um motor a gasolina e o combustível é gasolina.

8. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o motor é um motor a diesel que tem um sistema de injeção de combustível que compreende um sistema de injeção de combustível de alta pressão (HPFI) com pressões de combustível maiores que 135 MPa (1.350 bar).

9. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o aprimoramento no desempenho é alcançado combatendo-se depósitos no motor.

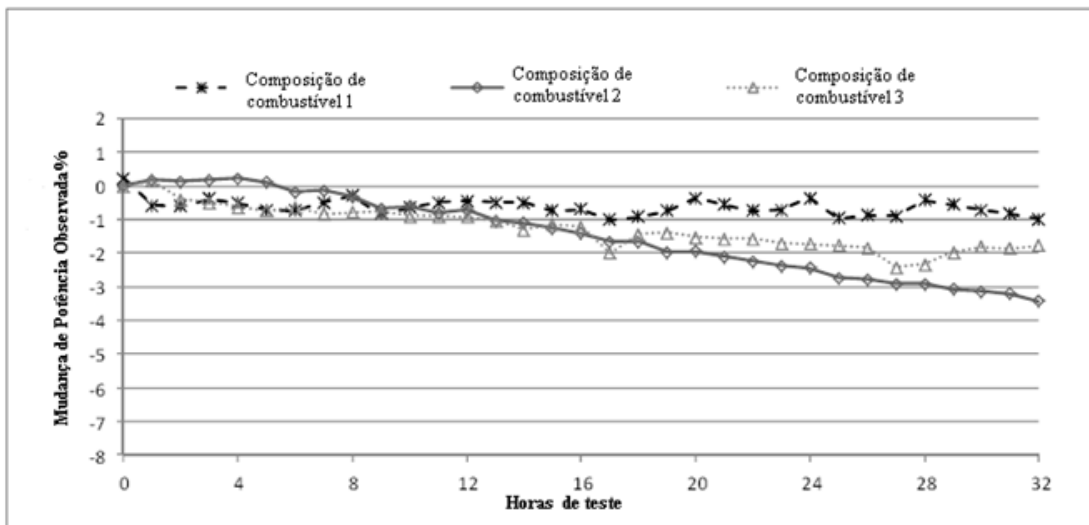
10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que combate depósitos em injetor a diesel interno.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que combate depósitos em injetor a diesel externo, que inclui depósitos de bico injetor e depósitos de ponta injetora.

12. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que combate depósitos de filtro de combustível.

13. Composição de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que glicidil éteres ou glicidil ésteres são selecionados a partir do grupo consistindo em glicidil 2 metil fenil éter e glicidil éster de ácido versático.

14. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que glicidil éteres ou glicidil ésteres são selecionados a partir do grupo consistindo em glicidil 2 metil fenil éter e glicidil éster de ácido versático.

**FIG. 1**