



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0800237-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 14/01/2008

**(45) Data de Concessão:** 17/07/2018



---

**(54) Título:** PROCESSOS PARA A REDUÇÃO DA CORROSÃO EM UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA SUSCETÍVEL DE CORROSÃO E PARA MELHORAR A DURABILIDADE DO REFERIDO MOTOR, E COMPOSIÇÃO PARA REDUZIR A CORROSÃO NO REFERIDO MOTOR

**(51) Int.Cl.:** C10L 10/04; C10L 1/222

**(30) Prioridade Unionista:** 08/03/2007 US 11/683,732

**(73) Titular(es):** AFTON CHEMICAL CORPORATION

**(72) Inventor(es):** RICHARD J. DUMONT; GREGORY H. GUNTHER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
**"PROCESSOS PARA A REDUÇÃO DA CORROSÃO EM UM MOTOR  
DE COMBUSTÃO INTERNA SUSCETÍVEL DE CORROSÃO E PARA  
MELHORAR A DURABILIDADE DO REFERIDO MOTOR, E  
5 COMPOSIÇÃO PARA REDUZIR A CORROSÃO NO REFERIDO  
MOTOR".**

#### CAMPO

A presente invenção refere-se ao uso de um aditivo dispersante para combustível em combustíveis que contêm um álcool e  
10 um inibidor de corrosão. Os aditivos dispersantes para combustível melhoram as propriedades do combustível resultante e também melhoram as vantagens para o consumidor e para o ambiente da utilização de quantidades variáveis de etanol como um combustível em motores de combustão. Além disso, a presente descrição refere-se ao  
15 uso de um inibidor de corrosão ácido dodecenil succínico (DDSA) em combustíveis que contêm um álcool. Em particular, a presente descrição fornece composições e processos para a redução da corrosão e aumento da durabilidade de motores que queimam um combustível que contém um álcool, tal como etanol.

#### 20 FUNDAMENTOS

O uso de etanol sozinho ou em mesclas de gasolina pode criar novos problemas para o controle de combustível e de mecanismos de informática para injeção projetados para manipulação das frações hidrocarbonáceas não polares de petróleo comumente conhecidas como  
25 gasolinas. A polaridade, a corrosividade, a adesividade, as propriedades de atrito e talvez a condutividade do etanol ou do combustível que contém etanol pode criar novos problemas e novas necessidades na indústria de combustíveis.

Uma mescla comum de gasolina e etanol que está sendo discutida  
30 é de 15% de gasolina e 85% de etanol, freqüentemente denominada combustível "E85" (aqui a seguir "E85"). Outros combustíveis de etanol podem

compreender, por exemplo, 10% de etanol (E10) e 100% de etanol (E100).

O etanol comercial é amplamente tratado com aditivos projetados para evitar o consume humano. Tal etanol tratado é denominado álcool desnaturado (ou etanol desnaturado) e os desnaturantes comuns incluem gasolina, componentes da gasolina e querosene. Outros desnaturantes para tornar o

5 álcool combustível inadequado para uso como bebida são definidos na 27 CFR 21.24.

O uso de graus variáveis de etanol em combustíveis de gasolina pode criar problemas, por exemplo, com aumento de depósitos no motor, estabilidade do combustível, corrosão, economia de combustível, dirigibilidade, luminosidade, desemulsificabilidade, ignição, antioxidância, intervalo de troca do óleo, alcance de

10 padrões CARB, alcance de padrões "Top-Tier auto-maker", alcance de padrões US EPA, solubilidade, compatibilidade de componente, entupimento da linha de combustível, durabilidade do motor, desgaste do motor e sujeira no injetor, que irá se beneficiar pela inclusão no combustível de certos aditivos para o combustível.

O trabalho pelos fabricantes de automóveis e outros indicou que o etanol de baixo pH (tanto nas mesclas E-85 e E-10) podem contribuir para a corrosão acelerada de certos componentes do sistema combustível. Enquanto o ASTM Standard D 6423 limita correntemente a acidez total como ácido acético a 0,007 por cento em massa (56 mg/L), este padrão nem sempre é suficiente para limitar os ácidos à base de sulfúrico

20 mais agressivos. O etanol que satisfaz o padrão de acidez ASTM pode ainda ser de baixo pH. Esta corrosão acelerada de preparo deu origem ao uso de inibidores de corrosão para tamponar o etanol e proteger os componentes de metal do sistema de distribuição de combustível; no entanto, estes podem causar a formação de depósitos indesejáveis no motor. Portanto, é muitas vezes desejado um agente tamponador.

DCI-11 é um inibidor de corrosão e tampão comercialmente disponível comercializado por Innospec (antigamente Associated Octel) e usado em combustíveis. No entanto, ainda surgem problemas de corrosão no motor pela combustão de combustíveis que contêm etanol contendo este e outros inibidores de corrosão. Esta corrosão pode ainda levar a problemas com a durabilidade do motor.

25

Existe, portanto uma necessidade de uma solução ao problema de corrosão no motor de motores que queimam combustíveis que contêm etanol que tem inibidores de corrosão ou misturas de gasolina-etanol inibidor de cor

30

rosão. Também existe uma necessidade de se manter o DCI-11 para tamponar as espécies ácidas tais como ácido acético e/ou ácidos de base sulfúrica, entre outros, presentes em combustíveis que contenham etanol, porém que evitam a corrosão do motor.

## 5 SUMÁRIO DAS MODALIDADES

Uma modalidade apresentada neste caso fornece agentes aditivos para combustíveis para uso na redução ou na inibição da corrosão em motores (ou em componentes do motor) que queimam combustíveis que contêm etanol, que incluem, porém não limitados a E100, E85, E50 e similares até E10 e traços de mesclas de etanol em gasolina.

Uma outra modalidade apresentada neste caso fornece um agente aditivo para combustível para uso na redução ou na inibição da corrosão em motores (ou em componentes do motor) que queimam um inibidor de corrosão e combustíveis que contêm etanol, inclusive, porém não limitados a E100, E85, E50 e similares até E10 e traços de mesclas de etanol em gasolina. Aditivos assoriados ao combustível incluem dispersantes de succinimida, dispersantes de succinamida, amidas, dispersantes base de Mannich, dispersantes polialquilenos de amina e dispersantes poliisobutileno de amina.

Em uma outra modalidade, foi observado que os dispersantes ou misturas dos mesmos são muito eficazes para melhorar a durabilidade do motor de um motor que queima um combustível que contém etanol que contém ainda combinações de pelo menos um ácido orgânico e pelo menos uma amina ou sais da mesma como inibidores de corrosão.

Em uma modalidade neste caso, o teor de etanol da composição combustível é de desde aproximadamente 74 até aproximadamente 85%. Em uma outra modalidade, o combustível é 100% etanol e em uma outra modalidade ainda o teor de etanol da composição combustível é de aproximadamente 50% ou é desde aproximadamente 50% até aproximadamente 74%.

Uma outra modalidade fornece um processo para melhorar a resistência à corrosão e/ou para reduzir a corrosão de um motor de combustão interna, o dito processo compreendendo queimar no dito motor uma composição combustível que compreende gasolina, etanol e pelo menos um aditivo

18

dispersante combustível. Os aditivos dispersantes para combustível usados neste caso são eficazes para prevenir ou minimizar a corrosão de superfícies de metal e de certas peças ou superfícies de plástico ou sintéticas em motores de combustão que entram em contato com o combustível que contém etanol e

5 um inibidor de corrosão. Peças tais como bombas de combustível, válvulas, gaxetas, bóias, relés ou dispositivos de sinalização, medidores, telas, filtros, válvulas de ingestão, pistões, rolamentos do motor, peças de metal ferroso e outras podem todas experimentar algum grau de corrosão. A corrosão pode variar dependendo do tipo e da duração de exposição, da natureza química da

10 superfície exposta e da concentração de etanol e de inibidor de corrosão no combustível e da concentração do combustível e do inibidor de corrosão no óleo do motor. Pela presente descrição, pode ser projetado uma embalagem ou um concentrado de aditivo para combustível para combustível que contém etanol para reduzir a corrosão nestes motores. O concentrado de aditivo para

15 combustível neste caso pode conter um ou mais inibidores de corrosão, um dispersante e um diluente que pode ser um óleo, um combustível, gasolina, etanol, solvente, veículo fluido ou outro material combustível em um motor movido a combustível gasolina.

Em uma modalidade neste caso é fornecido um concentrado de

20 aditivo para combustível que compreende etanol e um dispersante, para uso em uma gasolina que contém um inibidor de corrosão como definindo neste caso, que inclui, porém não está limitado àqueles materiais que têm um produto que resulta da combinação de um ácido ou de um diácido orgânico e uma amina, diamina ou poliamina.

25 Conseqüentemente, em um outro exemplo neste caso é fornecida uma composição para reduzir a corrosão e/ou melhorar a durabilidade de um motor de combustão interna que queima um combustível que contém etanol, a dita composição compreendendo gasolina, etanol e um ou mais materiais selecionados do grupo que consiste em dispersantes de succinimida, dispersantes succinamida, amidas dispersantes base de Mannich, dispersantes polialquileno

30 de amina e dispersantes poliisobutileno de amina.

Em uma outra modalidade, um processo para redução da corrosão

19

e/ou para melhorar a durabilidade de motor de combustão interna que queima uma composição combustível que contém álcool pode compreender queimar o combustível com um inibidor de corrosão ácido dodecenil succínico (DDSA) e queimando o combustível e o inibidor de corrosão DDSA no motor. A corrosão pode ser reduzida em relação à corrosão que ocorre quando se queima a composição combustível que contém álcool com um inibidor de corrosão substancialmente isento de um inibidor de corrosão DDSA.

Em uma outra modalidade, uma composição para redução da corrosão e/ou para melhorar a durabilidade de motor de combustão interna que queima um combustível que contém álcool pode compreender um inibidor de corrosão DDSA e um álcool.

Deve ser entendido que tanto a descrição geral anterior como a descrição detalhada a seguir são exemplos e explicativos apenas e têm a intenção de fornecer explicação adicional da presente descrição, como reivindicado.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES

Por "corrosão" neste caso entende-se qualquer degradação, formação de ferrugem, enfraquecimento, deterioração, amolecimento e similar da superfície de um motor ou de uma peça ou componente de um motor ou de uma peça devido à exposição a ou da combustão de um combustível que contém etanol.

Por "PEA" e "polieteramina" neste caso entendem-se compostos orgânicos que têm um ou mais átomos de nitrogênio amínicos e uma ou mais ligações éter contendo oxigênio. Desse modo, o prefixo "poli-" não é uma limitação neste caso que requer dois ou mais, porém é o termo comum da técnica e pode, em uma modalidade, abranger um composto orgânico que tenha um nitrogênio amínico e uma ligação éter contendo oxigênio se o peso molecular e a solubilidade reduzirem a corrosão. As partes éter podem ser derivadas, por exemplo, de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno e misturas dos mesmos. Em uma modalidade em particular, o PEA pode ser uma diamina e/ou pode ter um peso molecular maior do que 700. Em uma outra modalidade, o peso molecular da polieteramina pode ser de 700 a 3000 e particularmente

de 900 a 1500. Mais especificamente, as PEA's úteis na presente descrição também podem incluir carbamatos, carbamatos de amino, mono- e di-tiocarbamatos, amino alquilas e amido alcanolaminas, todas conhecidas dos versados na técnica. Um segredo para o desempenho na presente descrição é a necessidade da solubilidade do detergente no combustível que contém etanol requer mais polaridade do que presente com detergentes poliisobutileno (não polares) convencionais.

Por "inibição da corrosão" ou "redução da corrosão" neste caso entende-se qualquer melhoria na minimização, redução, eliminação ou prevenção da corrosão. Por "durabilidade do motor" neste caso entende-se o acúmulo de metais no óleo lubrificante indicativo de desgaste e/ou de esforço adverso no motor ou nas peças móveis do mesmo. A durabilidade do motor melhorada permite intervalos de troca de óleo cada vez mais longos. A durabilidade do motor é, portanto uma desempenho característico distinto da inibição da corrosão.

Por "etanol" neste caso entende-se álcool etílico, o composto químico  $C_2H_5OH$ . Este pode surgir ou ser fornecido em muitas qualidades ou graus, tal como grau comercial ou combustível, assim como etanol puro ou de grau reagente e pode ser derivado de qualquer fonte, porém não limitado a provenientes de refinaria de petróleo, faixas de destilação e bioderivados (por exemplo, bioetanol proveniente de milho ou de outras plantações). Em algumas modalidades, o etanol pode estar presente em uma quantidade de desde aproximadamente 10 até aproximadamente 100% em peso baseado na composição total do combustível. Em uma outra modalidade, o etanol pode estar presente em uma quantidade de desde aproximadamente 15 até aproximadamente 85% em peso baseado na composição total do combustível. Em uma outra modalidade ainda, o etanol pode estar presente em uma quantidade de desde aproximadamente 74 até aproximadamente 85% em peso baseado na composição total do combustível.

Por "New Energy ethanol" neste caso entende-se o etanol produzido por ou para uma companhia conhecida como New Energy e cujo etanol sabe-se que possui aproximadamente 0,9 PTB ou menos de inibidor de corrosão

Innospec DCI-11.

Por "ADM ethanol" neste caso entende-se o etanol produzido por ou para Archer Daniels Midland Corporation e que se sabe possui aproximadamente 32 PTB de inibidor de corrosão Innospec DCI-11.

5 Por "inibidor de corrosão" neste caso entende-se pelo menos as seguintes aminas (mono-, di-, tri e poli) aminas de baixo peso molecular (isto é, < 700), eteraminas, iminas, imidazolinas, tiadiazóis, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, p-fenilenodiamina e dicitclohexilamina, anidridos e ácidos succínicos alquila substituídos e misturas dos mesmos e sais dos mesmos. Os  
10 inibidores de corrosão úteis neste caso também podem incluir ou compreender ácido ou anidrido tetrapropenilsuccínico e polímeros dos mesmos e ácido ou anidrido dodecenil succínico (DDSA) e polímeros dos mesmos. Estes podem incluir os produtos comerciais, por exemplo, aqueles conhecidos como Petrolite Tolad 3222 e Petrolite Tolad 3224 que se acredita que tenham geralmente uma estrutura  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{-NH}(\text{CH}_2)_m\text{O-C}_{8-10}$  em que n e m são independentemente 1 até aproximadamente 10. Também incluído neste caso como "inibidor de corrosão" é o produto DCI-11<sup>®</sup>, da Innospec (antigamente Associated Octel) que se acredita contenha o produto da reação de um ácido orgânico e de uma amina ou de uma diamina, tal como Duomine<sup>®</sup> que tem a  
15 estrutura  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{-NH-C}_{8-10}$ , em que n é 1 até aproximadamente 10. Acredita-se que o produto DCI-11 seja o sal de amina de baixo peso molecular (< 500) de um ácido carboxílico. Um outro inibidor de corrosão adequado é o ácido dodecenil succínico (DDSA), comercialmente disponível pela Afton Chemical Corporation como Aditivo Combustível HiTEC<sup>®</sup> 6455.

25 Por "dispersante," "aditivo dispersante," ou "aditivo dispersante combustível" neste caso entende-se um dispersante, um dispersante-detergente ou uma composição dispersante que contém dois ou mais dispersantes de mesmo tipo ou diferente. Os dispersantes adequados incluem, mas não estão limitados a, dispersantes succinimida, dispersantes de succinamida, amidas, dispersantes de base de Mannich, dispersantes polialquilenos de amina  
30 e dispersantes poliisobutileno de amina.

Um aditivo combustível adequado para uso em composições aqui

descritas também pode compreender um ou mais de um fenólico; um fenólico impedido; uma amina poliolefina; uma aril amina; uma difenil amina; um ácido monocarboxílico; um ácido dicarboxílico; um ácido policarboxílico; uma resina alquilfenólica oxilada; um polímero de formaldeído com 4-(1,1-dimetiletil) fe-  
5 nol, um metiloxirano e oxirano; um material melhorador de octano selecionado do grupo que consiste em tetraetil chumbo, metilciclopentadienil manganês tricarbonila, uma azida, um peróxido e um nitrato de alquila; um monoéster, um diéster, um éter, uma cetona; um diéter; um poliéter, uma glima; um glicol; um oxirano; um hidrocarboneto C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alifático; um óxido de butileno; um óxido  
10 de propileno; um óxido de etileno; um epóxido; um butano; um pentano; um xileno; um óxido nitroso; um nitrometano; um fenato; um salicilato; um sulfonato; um etoxilato de nonilfenol; um detergente alcalino solúvel em combustível e um detergente que contém metal alcalino-terroso.

Petrolite Tolad 357 é um inibidor de corrosão útil neste caso e  
15 que se acredita ser uma composição que tem um peso molecular de aproximadamente 700 ou menos que compreende (1) um ácido ou um anidrido alquenil succínico (ASAA) e (2) o produto da reação de ASAA e uma trialcanol amina tal como trietanolamina (TEA) em que o ASAA (3 mols) é reagido com TEA (1 mol) para fornecer uma amida e/ou um sal de amina.

20 Em uma outra modalidade o inibidor de corrosão é o produto da combinação de um ácido orgânico ou de um diácido e uma amina, diamina ou poliamina em uma razão de aproximadamente 5:1.

Em uma outra modalidade neste caso é fornecida uma composição combustível que pode ser ou pode compreender, 1,0 até 100 volume por  
25 cento de um ou mais álcoois e 0 a 99% de gasolina e um inibidor de corrosão, o dito inibidor compreendendo, em peso (a) aproximadamente 35% até 70% de pelo menos um ácido mono- ou dialquenil succínico em que o grupo alquenoila tem 8 a 18 carbonos e (b) aproximadamente 30% a 65% de uma amina, diamina ou poliamina alifática ou cicloalifática, contendo 2 a 12 átomos de  
30 carbono. Em uma modalidade, o inibidor de corrosão pode ser dissolvido em um solvente hidrocarboneto que consiste em um hidrocarboneto aromático, um álcool contendo 1 a 4 átomos de carbono ou mistura dos mesmos, a razão do

23

solvente hidrocarboneto para o total de (a) e (b) sendo aproximadamente 15:85 até 50:50, em que o inibidor de corrosão está presente na composição combustível a menos do que aproximadamente 1000 ppm.

5 Em uma outra modalidade neste caso o inibidor de corrosão pode ser ou compreender uma composição que tem, em peso, (a) aproximadamente 75% até 95% de pelo menos um ácido monocarboxílico alifático insaturado polimerizado, o dito ácido insaturado tendo 16 a 18 carbonos por molécula e (b) aproximadamente 5% até 25% de pelo menos um ácido monoalquênilsuccínico em que o grupo alquênico tem 8 a 18 carbonos.

10 Em uma outra modalidade o inibidor de corrosão pode compreender um ácido dodecenil succínico (DDSA).

O inibidor de corrosão pode ser mesclado no ou com o etanol ou a gasolina ou com a mescla de etanol/gasolina

15 Os inibidores de corrosão neste caso podem incluir, mas não estão limitados aos seguintes produtos comerciais e derivados dos mesmos e produtos quimicamente equivalentes:

Octel DCI-11 freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 20 PTB

20 Petrolite Tolad 3222 freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 20 PTB

Petrolite Tolad 3224 freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 13 PTB

Petrolite Tolad 357 freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 15 PTB

25 Nalco 5403 freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 30 PTB

ENDCOR FE-9730 (antigamente Betz ® ACN 13) freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 20 PTB

30 MidContinental MCC5011E freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 20 PTB

MidContinental MCC5011EW freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 27 PTB

24

CorrPro 654 freqüentemente usado em etanol combustível, por exemplo, a aproximadamente 13 PTB.

Afton Chemical's HiTEC ® 6455, por exemplo, a aproximadamente 32 PTB

5 Por "PTB" neste caso entende-se "libras por milhares de barris" um termo comum da técnica na indústria de aditivos para combustíveis. Um PTB é aproximadamente equivalente a aproximadamente 4 ppm.

10 Desse modo, é fornecido neste caso uma modalidade de um processo para reduzir a corrosão e/ou melhorar a durabilidade do motor de um motor de combustão interna, o dito processo compreendendo a combustão no dito motor de uma composição combustível que compreende gasolina, álcool, um inibidor de corrosão e pelo menos um aditivo dispersante para combustível, em que a corrosão do motor é reduzida e/ou a durabilidade do motor é melho-  
15 rada em relação à corrosão e/ou à durabilidade do motor quando se utiliza a combustão de uma composição combustível que contém álcool que contém um inibidor de corrosão, porém sem pelo menos um aditivo dispersante para combustível. Em uma modalidade neste caso o álcool é etanol e em um outro ele é metanol, propanol, butanol e/ou misturas que compreendem qualquer combinação dos mesmos.

20 Como um resultado da melhor durabilidade do motor citada antes, a presente descrição permite maiores intervalos de drenagem de óleo e mais longa quilometragem sem troca de óleo e/ou de danos ao motor, quando o motor está utilizando, para combustão, uma composição combustível que contém álcool que contém um inibidor de corrosão. Desse modo é fornecido um processo para melhorar o intervalo de drenagem de óleo lubrificante em um veícu-  
25 lo lubrificado com um óleo quando o motor do veículo está utilizando, para combustão, uma composição combustível que contém álcool que contém um inibidor de corrosão.

30 Foi descoberto também que o excesso de componentes ácidos, tais como ácido acético e espécies ácidas sulfúricas, contribuem para o desgaste e para o acúmulo de depósito nos motores e/ou nas válvulas ou em outras partes do motor. O uso neste caso de um dispersante ajuda a aumentar o pH

25

ligeiramente tamponando os componentes ácidos acético e/ou sulfúrico, reduzindo ou evitando assim a formação de produtos da reação que contribuem para o depósito. O uso de dispersante neste caso também é útil para tamponar o inibidor de corrosão ácido. Desse modo, a presente descrição fornece um  
5 tamponador inibidor de corrosão na forma de um dispersante usado em combustíveis que contêm etanol.

Também é fornecido neste caso um combustível que compreende (a) um álcool selecionado do grupo que consiste em metanol, etanol, propanol e butanol e misturas dos mesmos, (b) gasolina, (c) o produto da combinação de  
10 um ácido carboxílico orgânico ou diácido e uma amina, diamina ou poliamina e (d) um dispersante que compreende um ou mais de um dispersante de succinimida, um dispersante de succinamida, uma amida, um dispersante de succinimida base de Mannich, um dispersante polialquileno de amina e um dispersante poliisobutileno de amina.

Foi descoberto também que a utilização de um inibidor de corrosão ácido dodecenil succínico (DDSA) diminui a corrosão e/ou melhora a durabilidade de um motor de combustão interna suscetível à corrosão e/ou a perda de durabilidade. Em uma modalidade, o DDSA é adequado para uso em lugar do inibidor de corrosão DCI-11 convencional. Além disso, em uma  
15 outra modalidade, o inibidor de corrosão DDSA pode ser usado com ou sem um aditivo dispersante para combustível.

Os exemplos a seguir também ilustram os aspectos da presente descrição mas não limitam a presente descrição.

#### EXEMPLOS

Amostras de combustíveis, como definidas na Tabela I a seguir, foram preparadas e envelhecidas (ou "usadas") por queima das mesmas em um Veículo de Combustível Flexível (FFV) de 6 cilindros, 3,5 litros Chevrolet Impala 2006 que rodou aproximadamente 8046 km (5000  
25 milhas). FFV refere-se a veículos capazes de operar em mesclas de até 85% de etanol e 15% de hidrocarboneto tal como gasolina sem chumbo. O teste consistiu em ciclos de 100 minutos em multiestágio constituído de  
30 uma mistura de acelerações e de corrida regular a 40,2 km/h, 64,4 km/h e

104,6 km/h (25 MPH, 40 MPH e 65 MPH). Original Equipment Manufacturers (OEM's) usam a tabela de manutenção de "serviço pesado" quando usam E85, que especifica trocas de óleo em torno de 5630 km (3500 milhas). Desse modo, o presente processo de envelhecimento é mais rigoroso do que os padrões industriais e as presentes modalidades tanto satisfazem como excedem o intervalo de serviço recomendado mais do que aproximadamente 40%.

Os óleos de motor envelhecidos foram então testados para determinar as propriedades de corrosão usando-se o Teste de Ferrugem com a bola ASTM D6557, aqui incorporado como referência. Os resultados são fornecidos como Valor Médio de Gray ("Average Gray Value" (AGV)). As Classificações API para óleo de motor para 2004 requerem que um novo óleo tenha AGV mínimo de 100. O International Lubricant Standardization and Approval Committee (ILSAC) GF-4 Standard para Óleos para Motores de Carros de Passageiros também requer que um novo óleo tenha um AGV mínimo de 100. Os resultados de AGV apresentados na Tabela I são baseados em amostras de óleo envelhecidas (ou usadas). Um resultado maior do que 100 para um óleo novo é considerado dentro da indústria de aditivo de petróleo como um resultado aceitável. Um resultado menor do que 100 para um óleo novo é um resultado insuficiente. Nos presentes exemplos, as amostras envelhecidas baseadas nas modalidades aqui descrita fornecem resultados aceitáveis baseado nos padrões API e ILSAC para novos óleos. Tais resultados excepcionais indicam uma conservação das propriedades de proteção contra corrosão do óleo até mesmo depois do envelhecimento.

Cada uma das amostras também foi testada para concentração de ferro usando-se procedimentos de teste analítico padronizados. Isto é apresentado na Tabela I. O teor de ferro do óleo envelhecido ou usado, é indicação da ferrugem de ou da corrosão das partes do motor. Um valor menor do que 50 ppm é desejável; entretanto, um valor menor do que 30 ppm em um óleo usado é ideal.

27

Tabela 1

(\*) Teor de ferro depois do envelhecimento ppm

Resultados do Teste de Ferrugem com Bola em Chevrolet Impala FFV que rodou 8050 km (5000 milhas).								
Exemplos	Fonte de Etanol	Etanol, %	RUL gasolina, %	11-6560, (*)	H-6455, DDSA PTB	DCI-11, PTB	AGV	(*)
1	A	84	16			32	88	36
2	B	84	16				70	26
3	A	84	16	85		32	115	21
4	B	84	16		32		124	18

(\*) Dispersante de Mannich PTB

- 5 Na Tabela, a fonte de Etanol A refere-se a Etanol ADM Desnaturado que contém 4 ppm de sulfatos e 32 PTB Innospec DCI-11 inibidor de corrosão. O 32 PTB Innospec DCI-11 está indicado na tabela. Nenhum DCI-11 adicional é adicionado à Fonte de Etanol A em qualquer um dos exemplos. a Fonte de Etanol B refere-se a New Energy Denatured Etanol que contém menos do que 1 ppm de sulfatos e 0,9 PTB inibidor de corrosão.

Exemplo 1

- 15 Foi preparado um combustível por mesclagem de 84% Fonte de Etanol A com 16% de gasolina sem chumbo normal convencional. A Fonte de Etanol A continha 32 PTB de Innospec DCI-11 inibidor de corrosão como fornecido. Isto é indicado na Tabela I. Nenhum DCI-11 adicional foi adicionado à mistura. Quando o óleo do motor usado foi testado no Teste de Ferrugem com Bola, Exemplo 1 forneceu um AGV de 88 e continha 36 ppm de ferro. Os resultados de AGV indicaram uma deterioração nas propriedades de proteção contra a corrosão do óleo depois do uso até mesmo se o Exemplo 1
- 20 contivesse um inibidor de corrosão comercial.

Exemplo 2

- 25 Foi preparado um combustível com 84% de Amostra de Etanol B que não continha uma quantidade detectável de inibidor de corrosão. Nenhum outro aditivo foi adicionado. Quando o óleo do motor usado foi testado no Teste de Ferrugem com Bola, o Exemplo 2 forneceu um AGV de 70 e con-

tinha 26 ppm de ferro. Os resultados de AGV indicaram uma deterioração até mesmo maior nas propriedades de proteção contra corrosão do óleo depois do envelhecimento comparado com o Exemplo 1. Isto era de se esperar pois o Exemplo 2 não continha um inibidor de corrosão.

5 Exemplo 3

Este combustível foi preparado por mesclagem de 84% de Amostra de etanol A, que contém 32 PTB de Innospec DCI-11 inibidor de corrosão como fornecido, com 16% de gasolina normal sem chumbo e 85 PTB de HiTEC® 6560 que contém um dispersante de Mannich. Quando o óleo usado no motor foi testado no Teste de Ferrugem com Bola, o Exemplo 3 forneceu um AGV de 115 e continha 21 ppm de ferro, que foram ambos resultados muito bons. Os resultados de AGV indicaram pequena ou nenhuma deterioração nas propriedades de proteção contra corrosão do óleo depois do envelhecimento comparados ao Exemplo 1.

15 Exemplo 4

Este combustível foi preparado por mesclagem de 84% de Amostra de Etanol B com 16% de gasolina normal sem chumbo e 32 PTB HiTEC® 6455 DDSA inibidor de corrosão. Quando o óleo usado no motor foi testado no Teste de Ferrugem com Bola, o Exemplo 4 forneceu um AGV de 124 e continha 18 ppm de ferro, que foram ambos resultados muito bons. Os resultados de AGV indicaram pequena ou nenhuma deterioração nas propriedades de proteção contra corrosão do óleo depois do envelhecimento comparados ao Exemplo 2.

Estes exemplos apresentam melhorias surpreendentes e significativas em redução da corrosão quando se adiciona um dispersante a um combustível que contém álcool que contém inibidor de corrosão ou que utiliza um DDSA em vez de inibidores de corrosão comercialmente disponíveis. Além disso, tal redução melhora ou previne a corrosão que é indicativa de melhor durabilidade do motor.

30 A Tabela II a seguir fornece ilustrações de algumas combinações desejadas de aditivos para vários combustíveis que contêm etanol em que a

29

corrosão podia ser controlada ou reduzida em um motor que queima o combustível que contém etanol.

Tabela II

Combustível	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
5	E85	40-200	120							
	E85	40-200	80							
	E85	40-200		100						
	E85	40-200			120					
	E85	40-200				140				
10	E85	40-200					160			
	E85	40-200						100		
	E85	40-200							120	
	E85	40-200								100

Em que as quantidades estão em ppm do combustível acabado:

15            A = HiTEC\* 6400 PEA, HiTEC® 6560 Additive Package que inclui um Dispersante de Mannich ou outros dispersantes adequados tais como uma succinimida, uma succinamida, um polialquilenol amina, polisisobutileno amina e uma amida

              B = DCI-11 inibidor de corrosão

20            C = Petrolite Tolad 3222 inibidor de corrosão

              D = Petrolite Tolad 3224 inibidor de corrosão

              E = Petrolite Tolad 357 inibidor de corrosão

              F = MidContinental MCC5011E inibidor de corrosão

              G = MidContinental MCC5011EW inibidor de corrosão

25            H = CorrPro 654 inibidor de corrosão

              I = Nalco 5403 inibidor de corrosão

              J = ENDCOR FE 9730 inibidor de corrosão

              A Tabela II ilustra exemplos de como os inibidores de corrosão podem ser combinados com um ou mais aditivos dispersantes para combustíveis, em que o resultado será a redução em ou a prevenção de corrosão e/ou a melhoria na durabilidade de um motor que queima o combustível E85.

30

Desse modo, em uma modalidade aqui é fornecido um combustível

39

que compreende etanol, gasolina, pelo menos um inibidor de corrosão selecionado do grupo que consiste em HiTEC® 6455 inibidor de corrosão , Octel DCI-11 inibidor de corrosão , Petrolite Tolad 3222 inibidor de corrosão , Petrolite Tolad 3224 inibidor de corrosão , Nalco 5403 inibidor de corrosão , ENDCOR FE-5 9730 inibidor de corrosão , MidContinental MCC5011E inibidor de corrosão , MidContinental MCC5011EW inibidor de corrosão , CorrPro 654 inibidor de corrosão , NALCO 5403 inibidor de corrosão , ENDCOR FE 9730 inibidor de corrosão e Betz ® ACN 13 inibidor de corrosão ou equivalentes químicos do mesmo e, opcionalmente um ou mais aditivos dispersantes para combustível.

10 Em uma modalidade, o combustível é uma mescla E85 gasolina-etanol.

Em uma modalidade neste caso a razão de inibidor de corrosão para dispersante aditivo para combustível pode ser de desde aproximadamente 1:20 até aproximadamente 20:1. Em uma outra modalidade, a razão de inibidor de corrosão para dispersante aditivo para combustível pode ser de desde aproximadamente 1:10 até aproximadamente 10:1. Em uma outra modalidade ainda a razão de inibidor de corrosão para aditivo dispersante para combustível pode ser desde aproximadamente 1:5 até aproximadamente 5:1.

15

Em uma outra modalidade ainda neste caso a quantidade mínima de inibidor de corrosão, tal como DCI-11 ou DDSA, é de aproximadamente 5 20 PTB e em uma outra a quantidade é de desde aproximadamente 10 PTB até aproximadamente 50 PTB no combustível acabado. Além disso, o combustível pode, em uma modalidade, conter desde 30 - 100 PTB do aditivo dispersante para combustível.

Outras modalidades da presente descrição serão evidentes para 25 os versados na técnica pela consideração da especificação e da prática da descrição apresentada neste caso. Como usado em todo o relatório descritivo e nas reivindicações, "um" e/ou "uma" pode se referir a um ou mais do que um. A não ser se indicado de outra maneira, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, propriedades tais como peso molecular, percentagem, 30 razão, condições da reação, e usadas no relatório descritivo e nas reivindicações precisam ser entendidas como estando modificados em todos os casos

pelo termo "aproximadamente." Conseqüentemente, a não ser se indicado o contrário, os parâmetros numéricos apresentados no relatório descritivo e nas reivindicações são aproximações que podem variar dependendo das propriedades que se deseja que sejam obtidas pela presente descrição. Não importa o que aconteça, e não como uma tentativa de limitar a aplicação da regra de e-

5 quivalentes ao âmbito das reivindicações, cada parâmetro numérico devia pelo menos ser considerado à luz do número de dígitos significativos e por aplicação de técnicas comuns ao âmbito das reivindicações, cada parâmetro numérico devia, pelo menos, ser considerado à luz do número de dígitos significativos

10 relatados e por aplicação de técnicas habituais de arredondamento. Não obstante as faixas e os parâmetros numéricos que apresentam o amplo âmbito da descrição ser aproximações, os valores numéricos apresentados nos exemplos específicos são apresentados tão precisamente quanto possível. Qualquer valor numérico, entretanto, contém inerentemente certos erros que resultam

15 necessariamente do desvio padrão encontrado em suas respectivas medidas de testagem. Pretende-se que tal relatório descritivo e exemplos sejam considerados apenas como exemplos, com um verdadeiro âmbito e espírito da descrição sendo indicado pelas reivindicações a seguir.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a redução da corrosão em um motor de combustão interna suscetível de corrosão e que queima uma composição combustível que contém álcool que compreende um inibidor de corrosão, o referido processo caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) a combinação do combustível com um aditivo dispersante para combustível base de Mannich, e

(b) a queima do combustível e do aditivo dispersante para combustível no motor,

em que o teor de álcool da composição combustível é de desde 74% em peso até 85% em peso.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o combustível também compreende gasolina.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool é selecionado do grupo que consiste em metanol, etanol, propanol, butanol e misturas de qualquer combinação dos mesmos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool é o etanol.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o inibidor de corrosão compreende um ácido dodecenil succínico (DDSA).

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o inibidor de corrosão é selecionado do grupo que consiste naqueles materiais que têm uma estrutura  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{-NH}(\text{CH}_2)_m\text{O-C}_{8-10}$  em que n e m são independentemente 1 até 10.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o inibidor de corrosão é selecionado do grupo que consiste naqueles materiais que têm uma estrutura  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{-NH-C}_{8-10}$ , em que n é 1 até 10.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o inibidor de corrosão compreende o resultado da combinação

de um ácido ou diácido carboxílico e uma amina, diamina ou poliamina.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o inibidor de corrosão tem um peso molecular menor do que 700 e é selecionado do grupo que consiste em monoaminas, diaminas, triaminas, poliaminas, eteraminas, iminas, imidazolinas, tiadiazóis, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, p-fenilenodiamina, dicitclohexilamina, anidridos e ácidos succínicos alquila substituídos, misturas e produtos da reação dos mesmos e sais dos mesmos.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processo compreende ainda:

combinar o combustível com pelo menos um aditivo para combustível selecionado do grupo que consiste em um fenólico; um fenólico impedido; uma poliolefina amina; uma aril amina; uma difenil amina; um ácido monocarboxílico; um ácido dicarboxílico; um ácido policarboxílico; uma resina alquilfenólica oxilada; um polímero de formaldeído com 4-(1,1-dimetiletil)fenol, um metiloxirano e oxirano; um material melhorador de octano selecionado do grupo que consiste em tetraetil chumbo, metilciclopentadienil manganês tricarbonila, uma azida, um peróxido e um nitrato de alquila; um monoéster, um diéster, um éter, uma cetona, um diéter, um poliéter, uma glima, um glicol, um oxirano, um hidrocarboneto C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alifático; um óxido de butileno; um óxido de propileno; um óxido de etileno; um epóxido; um butano; um pentano; um xileno; um óxido nitroso; um nitrometano; um fenato; um salicilato; um sulfonato; um etoxilato de nonilfenol; um detergente álcali solúvel em combustível e um detergente que contém metal alcalino-terroso.

11. Processo para melhorar a durabilidade de um motor de combustão interna que queima uma composição combustível que contém um álcool que compreende um inibidor de corrosão, o processo caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) a combinação do combustível com um aditivo dispersante para combustível base de Mannich, e

(b) a queima do combustível e do aditivo dispersante para combustível no motor,

em que o teor de álcool da composição combustível é de desde 74% em peso até 85% em peso.

5 12. Composição para reduzir a corrosão em um motor de combustão interna que queima um combustível que contém álcool, caracterizada pelo fato de que compreende:

- (a) um inibidor de corrosão,
- (b) um álcool, e
- (c) um dispersante base de Mannich;

10 em que o teor de álcool da composição combustível é de desde 74% em peso até 85% em peso.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o inibidor de corrosão compreende um ácido dodecenil succínico (DDSA).

15 14. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o álcool é selecionado do grupo que consiste em metanol, etanol, propanol, butanol e misturas de qualquer combinação dos mesmos.

15. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o álcool compreende etanol.

20 16. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o combustível também compreende gasolina.