

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 924 069**

51 Int. Cl.:

C10L 1/19	(2006.01) C10L 1/19	(2006.01)
C10L 1/224	(2006.01) C10L 1/224	(2006.01)
C10L 10/06	(2006.01) C10L 10/06	(2006.01)
C10L 1/222	(2006.01) C10L 1/222	(2006.01)
C10L 1/2383	(2006.01) C10L 1/2383	(2006.01)
C10L 1/16	(2006.01) C10L 1/16	(2006.01)
C10L 1/182	(2006.01) C10L 1/182	(2006.01)
C10L 1/198	(2006.01) C10L 1/198	(2006.01)
C10L 1/238	(2006.01) C10L 1/238	(2006.01)
C10L 1/2387	(2006.01) C10L 1/2387	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2018** **PCT/US2018/020846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2018** **WO18164986**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2018** **E 18711780 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022** **EP 3668951**

54 Título: **Sales de amina para uso en motores de gasolina**

30 Prioridad:

06.03.2017 US 201762467292 P
28.08.2017 US 201762550753 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2022

73 Titular/es:

THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, OH 44092-2298, US

72 Inventor/es:

BARTLEY, STUART L. y
NYCE, MATTHEW

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 924 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sales de amina para uso en motores de gasolina

5 Campo de la invención

El campo de la tecnología divulgada está generalmente relacionado con las composiciones de aditivos para combustibles que comprenden sales de amina de ésteres o ácidos succínicos.

10 Antecedentes de la invención

15 En los motores de inyección directa de gasolina ("GDI"), se inyecta una neblina de combustible altamente atomizada directamente en la cámara de combustión de cada cilindro del motor a altas presiones, típicamente entre 450 y 3000 psi. Al inyectar el combustible directamente en la cámara de combustión, los motores GDI tienen una mayor eficiencia de combustible y una mayor potencia de salida en comparación con los motores de gasolina de inyección de combustible ("PFI") convencionales en donde el combustible se dirige a un puerto de admisión del cilindro. Esto ha llevado a una rápida adopción de motores GDI en la industria automotriz.

20 Los inyectores de combustible de los motores GDI son propensos a la acumulación o "depósitos" de carbón debido a la proximidad de los inyectores a la cámara de combustión. Estos depósitos pueden afectar el patrón de rociado del combustible que pasa a través de la boquilla del inyector y reducir la cantidad de combustible que ingresa a la cámara de combustión.

25 Los detergentes, como los compuestos de Mannich y las poliéteraminas, se agregan a los combustibles de gasolina para ayudar a mantener los inyectores limpios ("mantener limpios") o eliminar la acumulación de depósitos ("limpiar") en los inyectores y en otras partes del motor.

30 Además, las pruebas han demostrado que los motores GDI emiten un mayor número de partículas pequeñas en sus emisiones en comparación con los motores PFI. Se ha introducido una nueva legislación en Europa para regular el número de partículas de los vehículos de pasajeros por debajo de 6×10^{11} por km. Se espera que otras regiones, incluido Estados Unidos, puedan introducir estándares de emisiones similares. En respuesta a la norma europea, los fabricantes de automóviles planean instalar filtros de partículas de gasolina, pero los filtros son costosos, marginalmente efectivos para eliminar partículas muy pequeñas, podrían interferir con la operatividad del automóvil y requieren mantenimiento o reemplazo cuando se obstruyen.

35 También se pueden agregar inhibidores de corrosión u oxidación a los combustibles para evitar la corrosión de las superficies internas del motor. Algunos inhibidores de la corrosión pueden neutralizar los compuestos ácidos del combustible para reducir la corrosión. Otros inhibidores de la corrosión pueden reducir la corrosión al formar una película protectora sobre la superficie del metal. Los inhibidores de corrosión son generalmente efectivos para reducir la corrosión cuando se agregan a los combustibles en cantidades que oscilan entre 1 y 10 ppm, o entre 2 y 3 ppm en peso de la composición total del combustible.

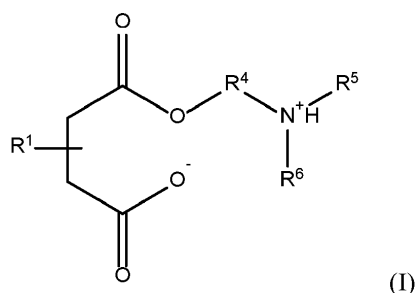
40 Los documentos US 2008/168708 A1 y EP 1 967 567 A2 divulgan métodos para reducir los depósitos en motores que queman combustibles que contienen alcohol.

45 Resumen de la invención

50 Se descubrió que los inhibidores de la corrosión que comprenden sales de amina de ésteres o ácidos succínicos, cuando se añadían a los combustibles en cantidades superiores a 10 ppm, eran sorprendentemente eficaces para prevenir y eliminar los depósitos de carbón en los motores GDI. Por consiguiente, se divulga una composición de combustible que comprende al menos 10 ppm en peso de una sal de amina de éster de ácido succínico o una sal de amina de ácido de succinamida (ambas "sal(es) de amina"). La sal de amina es el producto de (a) y (b), en donde: (a) es una amina con (i) al menos un nitrógeno terciario y (ii) al menos un grupo funcional hidroxialquilo y/o al menos un secundario funcionalidad amina; y (b) es un ácido/o anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo. La relación molar de (a) a (b) puede variar de 3:1 y 1:3. La composición de combustible comprende gasolina y un oxigenado opcional.

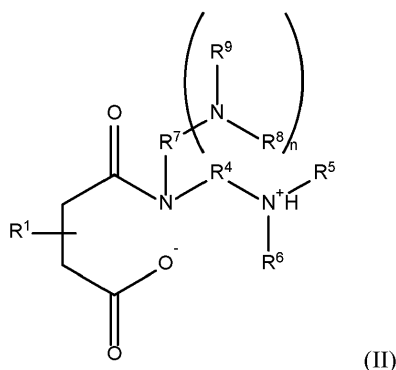
55 Al menos una parte de la sal de amina tiene la fórmula (I):

60



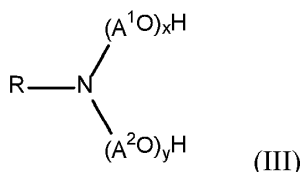
en donde R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{50} ; R^4 es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_5 ; y R^5 y R^6 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} , o son restos que, tomados juntos con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros. En una realización, la sal de amina puede ser el producto de N-metildietanolamina y anhídrido N-hexadecenilsuccínico.

Alternativamente, al menos una parte de la sal de amina tiene la fórmula (II):



en donde R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{50} ; R^4 y R^7 son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_5 ; y R^5 , R^6 , son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} , o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros, n es 0 o 1, y R^8 y R^9 son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} , o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros

En algunas realizaciones, la amina utilizada para preparar la sal de amina puede ser una amina grasa alcoxilada. En aún otras realizaciones, la composición de combustible puede comprender además una amina grasa alcoxilada además de la amina terciaria utilizada para preparar la sal de amina. La amina grasa alcoxilada utilizada para preparar la sal de amina y/o añadida a la composición de combustible puede tener la fórmula (III):



en donde R es un grupo hidrocarbilo C_4 a C_{30} ; A^1 y A^2 son individualmente un grupo alquileo C_1 a C_{10} ; y la suma de x e y es un número entero de al menos 1.

La sal de amina puede estar presente en la composición de combustible en una cantidad de al menos 10 ppm, 12 ppm, 25 ppm o 50 ppm a 100 ppm, 500 o 2500 ppm, en base al peso total de la composición de combustible.

El combustible comprende gasolina y un oxigenado opcional. En una realización, la composición de combustible puede comprender de 0,1 % en volumen a 100 % en volumen de gasolina, en base al volumen total de la composición de combustible. En otra realización más, el oxigenado puede ser etanol. En otras realizaciones, la composición de combustible puede comprender gasolina y 5 % en volumen a 30 % en volumen de etanol.

También se divulgan métodos para reducir los depósitos carbonosos en un motor. El método puede comprender hacer funcionar el motor mediante el uso de la composición de combustible descrita anteriormente. La sal de amina puede estar presente en la composición de combustible en una cantidad de al menos 10 ppm o de 20 ppm a

100 ppm ("mantenimiento limpio"), o al menos de 100 ppm a 500 ppm ("limpieza") en peso basado en un peso total de la composición del combustible. El motor puede ser un motor de inyección directa de gasolina ("GDI"), un motor de inyección de combustible en puerto ("PFI"), un motor de encendido por compresión de carga homogénea ("HCCI") o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la sal de amina se puede agregar a un combustible mediante el uso de un sistema de dosificación a bordo.

La composición de combustible descrita anteriormente se usa para reducir los depósitos carbonosos en un motor que funciona con la composición de combustible. En algunas realizaciones, la sal de amina está presente en una cantidad de al menos 10 ppm o de 20 ppm a 100 ppm ("mantenimiento limpio"), o al menos de 100 ppm a 500 ppm ("limpieza") en peso basado en un peso total de la composición del combustible. La composición de aditivo se puede usar en un motor de combustión interna. En algunas realizaciones, el motor puede ser un motor de inyección directa de gasolina ("GDI"), un motor de inyección de combustible en puerto ("PFI"), un motor de encendido por compresión de carga homogénea ("HCCI"), o combinaciones de los mismos.

Breve descripción de las figuras

Figura. 1 muestra los ciclos de limpieza de la gasolina básica sin aditivos, seguidos de los ciclos de limpieza del Compuesto 1, una gasolina que tiene 3000 ppm del Compuesto A.

Figura. 2 muestra los ciclos de limpieza de la gasolina base sin aditivos seguidos de los ciclos de limpieza del Ejemplo 1, una gasolina que tiene 286 ppm del Ejemplo A.

Figura 3 muestra la LTFT de una prueba de limpieza de la gasolina sin aditivos de referencia.

Figura. 4 muestra la LTFT de una prueba de limpieza de Ejemplo 3, una gasolina que tiene 100 ppm de Ejemplo A.

Figura. 5 muestra la LTFT de una prueba de limpieza de Ejemplo 4, una gasolina que tiene 100 ppm de Ejemplo B.

Descripción detallada de la invención

A continuación, se describirán varias características y realizaciones por medio de ilustraciones no limitantes. En una realización, se divulga una composición de combustible que comprende al menos 10 ppm en peso de una sal de amina del ácido succínico o una sal de amina del ácido succinamida (ambas "sal(es) de amina"). La sal de amina es el producto de (a) y (b), en donde: (a) es una amina con (i) al menos un nitrógeno terciario y (ii) al menos un grupo funcional hidroxialquilo y/o al menos un secundario grupo funcional amina; y (b) es un ácido/o anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo. La relación molar de (a) a (b) puede variar de 3:1 y 1:3. La composición de combustible comprende gasolina y un oxigenado opcional.

Como se usa en la presente descripción, el término, "sustituyente hidrocarbilo" se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono que se une directamente al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente de hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

sustituyentes de hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo), y sustituyentes aromático, alifático, y alicíclico-sustituidos, así como también sustituyentes alicíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo);

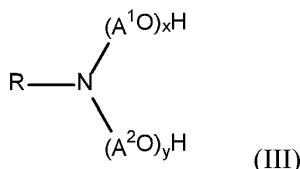
sustituyentes de hidrocarburos sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados los cuales, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza de hidrocarburo predominante del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxi, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, y sulfoxi); hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes los cuales, si bien tienen un carácter de hidrocarburo predominante, en el contexto de esta invención, contienen más que carbono en un anillo o cadena que de otra manera se compone de átomos de carbono y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, y nitrógeno. En general, no estarán presentes más de dos, o no más de un sustituyente sin hidrocarburos por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; alternativamente, puede que no haya sustituyentes sin hidrocarburos en el grupo hidrocarbilo.

La amina con al menos un nitrógeno terciario y (i) al menos un grupo funcional hidroxialquilo y (ii) al menos un grupo amino secundario

Las aminas adecuadas para preparar la sal de amina no están excesivamente limitadas siempre que la amina tenga (i) al menos un nitrógeno terciario y (ii) al menos una funcionalidad hidroxialquilo y/o al menos una funcionalidad amina secundaria. Como se usa en la presente descripción, "funcionalidad" puede intercambiarse con "grupo funcional". Las aminas pueden ser mono-, di- o poliaminas e incluyen aminas cíclicas. Para las monoaminas, la amina será terciaria y tendrá al menos una función hidroxialquilo. Si la amina es una diamina, un nitrógeno debe ser terciario y el otro debe ser secundario. Si la amina es una poliamina, al menos un nitrógeno es terciario y al menos un nitrógeno es secundario, y los nitrógenos restantes pueden ser secundarios, terciarios o una combinación de los mismos. La poliamina puede tener o no al menos una función hidroxialquilo. Las aminas ilustrativas incluyen, entre otras, trietanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol,

triisopropanolamina, 1-[2-hidroxietil]piperidina, 1-[2-hidroxietil] piperazina, 1-[2-hidroxietil]-4-hidrocarbilo-piperazina 1,4-bis[2-hidroxietil]piperazina-4-[2-hidroxietil]morfolina, 2-[2-(dimetilamina)etoxi]-etanol, N-etildietanolamina, N-metildietanolamina, N-butildietanolamina, N,N-dietilaminoetanol, N,N-dimetilaminoetanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol y N1-(3-(dimetilamino)propil)-N3,N3-dimetilpropano-1,3-diamina.

Las aminas adicionales adecuadas para preparar la sal de amina incluyen aminas grasas alcoxiladas, por ejemplo, amina de sebo polietoxilada. Las aminas grasas alcoxiladas pueden tener la fórmula (III):



en donde R es un grupo hidrocarbilo C_4 a C_{30} ; A^1 y A^2 son individualmente un grupo alquileo C_1 a C_{10} ; y la suma de x e y es un número entero de al menos 1.

El ácido o anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo

Los ácidos y anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo adecuados para preparar la sal de amina incluyen ácidos dímeros. Los ácidos dímeros son un tipo de polímero diácido derivado de ácidos grasos y/o poliolefinas e incluyen polialquenos que contienen funcionalidad ácida. En algunas realizaciones, el ácido dímero se deriva de poliolefinas C_{10} a C_{20} , poliolefinas C_{12} a C_{18} y/o poliolefinas C_{16} a C_{18} .

El grupo hidrocarbilo del ácido o anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo generalmente contiene un promedio de al menos aproximadamente 8, o aproximadamente 30, o aproximadamente 35 hasta aproximadamente 350, o hasta aproximadamente 200, o hasta aproximadamente 100 átomos de carbono. En una realización, el grupo hidrocarbilo se deriva de polialqueno.

El polialqueno se puede caracterizar por un M_n (peso molecular promedio en número) de al menos aproximadamente 300. Generalmente, el polialqueno se caracteriza por un M_n de alrededor de 500, o alrededor de 700, o alrededor de 800, o incluso alrededor de 900 hasta alrededor de 5000, o alrededor de 2500, o alrededor de 2000, o incluso alrededor de 1500. En otra realización, n varía entre aproximadamente 300, o aproximadamente 500, o aproximadamente 700 hasta aproximadamente 1200 o hasta aproximadamente 1300.

Como se usa en la presente descripción, el peso molecular promedio en número (M_n) se mide mediante el uso de cromatografía de filtración en gel ("GPC") (Waters GPC 2000) basada en estándares de poliestireno. El instrumento está equipado con un detector de índice de refracción y el programa de adquisición y análisis de datos Waters Empower™. Las columnas son de poliestireno (PLgel, 5 micras, disponible de Agilent/Polymer Laboratories, Inc.). Para la fase móvil, las muestras individuales se disuelven en tetrahidrofurano y se filtran con filtros de PTFE antes de inyectarlas en el puerto GPC.

Condiciones de funcionamiento de Waters GPC 2000:

Inyector, columna y temperatura del compartimento bomba/disolvente: 40 °C
 Control del muestreador automático: tiempo de ejecución: 40 minutos
 Volumen de inyección: 300 microlitros
 Bomba: Presión del sistema: ~90 bars
 (Límite máximo de presión: 270 bar, límite mínimo de presión: 0 psi)
 Velocidad de flujo: 1,0 ml/minuto
 Refractómetro Diferencial (IR): Sensibilidad: -16; Factor de escala: 6

Los polialquenos incluyen homopolímeros e interpolímeros de monómeros de olefina polimerizables de 2 a aproximadamente 16 o aproximadamente 6 o aproximadamente 4 átomos de carbono. Las olefinas pueden ser monoolefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno y 1-octeno; o un monómero poliolefínico, como monómero diolefínico, como 1,3-butadieno e isopreno. En una realización, el interpolímero es un homopolímero. Un ejemplo de un polímero es un polibuteno. En un caso, aproximadamente el 50 % del polibuteno se deriva del isobutileno. Los polialquenos se preparan por procedimientos convencionales.

En una realización, los grupos hidrocarbilo se derivan de polialquenos que tienen un M_n de aproximadamente 200 a al menos aproximadamente 1300, o aproximadamente 1500, o aproximadamente 1600 hasta aproximadamente 5000, o aproximadamente 3000, o aproximadamente 2500, o aproximadamente 2000, o hasta alrededor de 1800, y el M_w/M_n es desde alrededor de 1,5 o alrededor de 1,8, o alrededor de 2, o hasta alrededor de 2,5 hasta alrededor de 3,6, o hasta alrededor de 3,2. En algunas realizaciones, el polialqueno es poliisobutileno con un peso molecular

de 200 a 550. En otra realización más, el polialqueno es anhídrido N-hexadecenilsuccínico ("HDSA") que tiene un M_n de aproximadamente 225.

En una realización, los ácidos y anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo se pueden preparar mediante la reacción del polialqueno descrito anteriormente con un exceso de anhídrido maleico para proporcionar compuestos succínicos sustituidos en donde el número de grupos succínicos para cada peso equivalente del grupo sustituyente es al menos 1,3, o a aproximadamente 1,5, o a aproximadamente 1,7 o a aproximadamente 1,8. El número máximo generalmente no excederá de 4,5, o hasta aproximadamente 2,5, o hasta aproximadamente 2,1, o hasta aproximadamente 2,0.

En otra realización, el grupo hidrocarbilo contiene un promedio de aproximadamente 8, o aproximadamente 10, o aproximadamente 12 hasta aproximadamente 40, o aproximadamente 30, o aproximadamente 24 o aproximadamente 20 átomos de carbono. En una realización, el grupo hidrocarbilo contiene un promedio de aproximadamente 16 a aproximadamente 18 átomos de carbono. En otra realización, el grupo hidrocarbilo es un grupo tetrapropenilo. En una realización, el grupo hidrocarbilo es un grupo alqueno.

El grupo hidrocarbilo puede derivar de una o más olefinas que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 átomos de carbono u oligómeros de las mismas. Estas olefinas son preferiblemente alfa-olefinas (a veces denominadas mono-1-olefinas) o alfa-olefinas isomerizadas. Ejemplos de alfa-olefinas incluyen etileno, propileno, butileno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-henicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, etc. Las fracciones de alfa-olefina disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen las C_{15-18} alfa-olefinas, C_{12-16} alfa-olefinas, C_{14-16} alfa-olefinas, C_{14-18} alfa-olefinas, C_{16-18} alfa-olefinas, C_{16-20} alfa-olefinas, C_{22-28} alfa-olefinas, etc. En una realización, las olefinas son alfa-olefinas C_{16} y C_{16-18} . Además, pueden usarse fracciones de alfa-olefina C_{30+} tales como las disponibles de Gulf Oil Company bajo el nombre Gulftene. En una realización, los monómeros de olefina incluyen etileno, propileno y 1-butenio.

Las alfa-olefinas isomerizadas son alfa-olefinas que se han convertido en olefinas internas. Las alfa-olefinas isomerizadas adecuadas para su uso en la presente descripción normalmente se encuentran en forma de mezclas de olefinas internas con algunas alfa-olefinas presentes. Los procedimientos para isomerizar alfa-olefinas son bien conocidos por los expertos en la técnica. Brevemente, estos procedimientos implican poner en contacto una alfa-olefina con una resina de intercambio catiónico a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 130 °C hasta que se logre el grado deseado de isomerización.

Las monoolefinas pueden derivarse del craqueo de la cera de parafina. El proceso de craqueo de cera produce olefinas líquidas C_{6-20} tanto pares como impares, de las cuales 85 % a 90 % son 1-olefinas de cadena lineal. El resto de las olefinas de cera craqueadas se compone de olefinas internas, olefinas ramificadas, diolefinas, aromáticos e impurezas. La destilación de las olefinas líquidas C_{6-20} , obtenidas del proceso de craqueo de cera, produce fracciones (por ejemplo, alfa-olefinas C_{15-18}) que son útiles en la preparación de los agentes acilantes succínicos.

Otras monoolefinas pueden derivarse del proceso de crecimiento de la cadena de etileno. Este proceso produce 1-olefinas de cadena lineal numeradas a partir de una polimerización controlada de Ziegler. Otros métodos para preparar las monoolefinas incluyen la cloración-deshidrocloración de parafina y la deshidrogenación catalítica de parafinas.

Los ácidos y anhídridos succínicos pueden prepararse mediante la reacción de las olefinas, olefinas isomerizadas u oligómeros de las mismas descritas anteriormente con agentes acilantes carboxílicos insaturados, tales como agentes acilantes itacónicos, citracónicos o maleicos a una temperatura de aproximadamente 160 °C o aproximadamente 185 °C hasta aproximadamente 240 °C o hasta aproximadamente 210 °C. Los procedimientos para preparar los agentes acilantes son bien conocidos por los expertos en la materia.

En una realización, el grupo alqueno se deriva de oligómeros de olefinas inferiores, es decir, olefinas que contienen de 2 a aproximadamente 6 o aproximadamente 4 átomos de carbono. Los ejemplos de estas olefinas incluyen etileno, propileno y butileno.

La olefina, oligómero de olefina o polialqueno pueden reaccionar con el reactivo carboxílico de manera que haya al menos un mol de reactivo carboxílico por cada mol de olefina, oligómero de olefina o polialqueno que reacciona. Se puede utilizar un exceso de reactivo carboxílico. En una realización, este exceso está entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 25 %. En otra realización, el exceso es mayor que 40 %, o mayor que 50 %, e incluso mayor que 70 %.

Los expertos en la técnica conocen las condiciones, es decir, temperatura, agitación, disolventes y similares, para formar el agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo.

En algunas realizaciones, los ácidos o anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo contienen funcionalidad de diácido. En otras realizaciones, que pueden usarse solas o en combinación con las realizaciones descritas

anteriormente, el grupo hidrocarbilo del ácido o anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo se deriva del poliisobutileno y la funcionalidad diácido del agente se deriva de grupos ácido carboxílico, tales como ácido succínico sustituido con hidrocarbilo.

5 En algunas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo de los ácidos o anhídridos succínicos sustituidos descritos anteriormente se derivan de homopolímeros y/o copolímeros que contienen de 2 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo se derivan de poliisobutileno. En aún otras realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo se derivan del anhídrido N-hexadecenilsuccínico.

10 Disolvente orgánico

En una realización, la composición de combustible comprende además (c) un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede añadirse a la sal de amina o incluirse en un paquete de aditivos para combustible que comprenda la sal de amina, el disolvente orgánico y otros aditivos para combustible. El disolvente orgánico puede proporcionar una composición de sal de amina homogénea y líquida y/o paquete de aditivos para combustible que facilita el manejo. El disolvente orgánico también puede proporcionar una composición de combustible homogénea que comprende gasolina y la composición de aditivos.

20 En algunas realizaciones, el disolvente orgánico puede ser un hidrocarburo alifático o aromático. Estos tipos de disolventes orgánicos generalmente hierven en el intervalo de aproximadamente 65 °C a 235 °C. Los hidrocarburos alifáticos incluyen varias fracciones de punto de ebullición de la nafta y el queroseno que tienen una mayoría de componentes alifáticos. Los hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos y varias fracciones de punto de ebullición de la nafta y el queroseno que tienen una mayoría de componentes aromáticos. Disolventes orgánicos adicionales incluyen hidrocarburos aromáticos y mezclas de alcoholes con hidrocarburos aromáticos o queroseno que tienen suficiente contenido aromático que permite que la composición de aditivos sea un fluido a una temperatura de aproximadamente 0 °C a menos 18 °C. El hidrocarburo alifático o aromático puede estar presente de aproximadamente 0 a 70 % en peso, de 0 a 50 % en peso, de 0 a 40 % en peso, de 0 a 35 % en peso o de 0 a 30 % en peso, en base al peso total de la sal de amina y/o el paquete de aditivos.

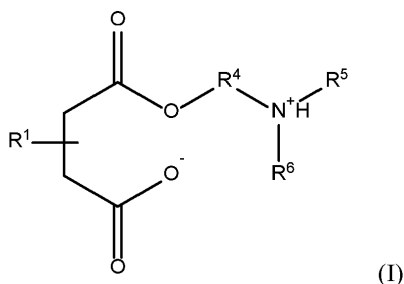
30 En algunas realizaciones, el disolvente orgánico puede ser un alcohol. Los alcoholes pueden ser alcoholes alifáticos que tienen de 2 a 16 o de 2 a 10 átomos de carbono. En una realización, el alcohol puede ser etanol, 1-propanol, alcohol isopropílico, 1-butanol, alcohol isobutílico, alcohol amílico, alcohol isoamílico, 2-metil-1-butanol y 2-etilhexanol. El alcohol puede estar presente en la composición de aditivos de aproximadamente 0 a 40 % en peso, de 0 a 30 % en peso o de 0 a 20 % en peso, en base al peso total de la sal de amina y/o el paquete de aditivos.

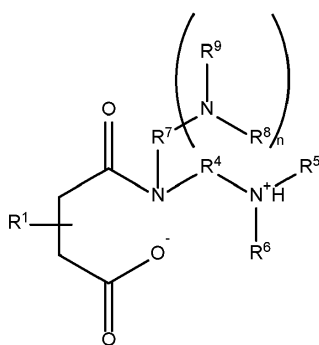
35 El disolvente orgánico puede comprender al menos uno de 2-etilhexanol, nafta, dimetilbenceno ("xileno") o mezclas de los mismos. La nafta puede incluir nafta aromática pesada ("HAN"). Por consiguiente, en una realización, el disolvente orgánico puede comprender al menos uno de 2-etilhexanol, nafta, dimetilbenceno o mezclas de los mismos.

40 Sal de amina

Al menos una parte de la sal de amina tiene la fórmula (I) o (II):

45



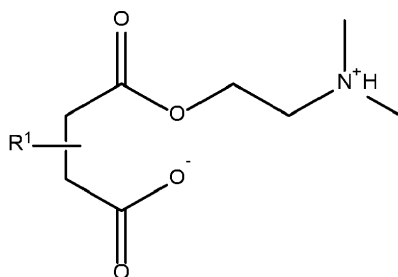


(II)

en donde R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{50} ; R^4 y R^7 son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_5 ; y R^5 y R^6 , son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} , o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros, n es 0 o 1, y R^8 y R^9 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} , o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros. En una realización, R^5 y R^6 en la fórmula (I) o (II), son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} , o son restos que, cuando se toman juntos, forman un 5-, 6-, o anillo de 7 miembros. En otra realización, R^5 y R^6 en la fórmula (I) o (II), son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{22} lineal o ramificado. En otra realización, n es 1 y R^8 y R^9 son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} , o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros. En otra realización más, n es 1 y R^5 , R^6 , R^8 y R^9 son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{22} .

En una realización, R^1 puede ser un grupo hidrocarbilo de C_8 a C_{25} o de C_{12} a C_{16} . En una realización, R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{16} ; R^4 es un grupo hidrocarbilo C_2 ; y tanto R^5 como R^6 son grupos metilo. En otra realización más, la sal de amina puede ser el producto de N-metildietanolamina y anhídrido N-hexadecenilsuccínico.

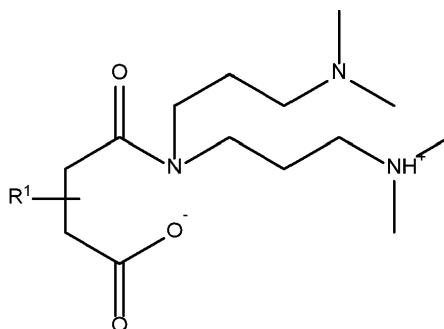
En otra realización, al menos una parte de la sal de amina puede tener la fórmula (IV):



(IV)

en donde R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{50} . En una realización, R^1 es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_{12} a C_{20} . En aún otra realización, R^1 es un grupo hidrocarbilo lineal C_{16} . En otras realizaciones más, la sal de amina puede comprender el producto de anhídrido hexadecenilsuccínico ("HDSA") y N,N-dimetiletanolamina (N,N-dimetilaminoetanol).

En otra realización, al menos una parte de la sal de amina puede tener la fórmula (V):



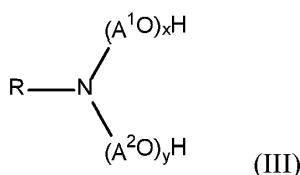
(V)

en donde R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_1 a C_{50} . En una realización, R^1 es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C_{12} a C_{20} . En aún otra realización, R^1 es un grupo hidrocarbilo lineal C_{16} . En otras

realizaciones más, la sal de amina puede comprender el producto de anhídrido hexadecenilsuccínico ("HDSA") y N1-(3-(dimetilamino)propil)-N3,N3-dimetilpropano-1,3-diamina.

En aún otras realizaciones, la sal de amina puede tener las fórmulas anteriores, en donde R¹ puede ser un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₈ a C₂₅. Los grupos hidrocarbilo ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, grupos hidrocarbilo lineales o ramificados de C₈ a C₁₈, de C₁₀ a C₁₆ o de C₁₃ a C₁₇. En una realización, R¹ puede ser un grupo hidrocarbilo C₁₂ a C₁₆ lineal o ramificado. En una realización, R¹ puede ser un grupo dodecilo o hexadecilo. En aún otra realización, R¹ puede ser un grupo dodecilo lineal o hexadecilo lineal. En aún otras realizaciones, R¹ puede ser un grupo poliisobutileno ("PIB") que tiene un peso molecular promedio en número ("M_n") de 250 a 650, o de 350 a 550.

En algunas realizaciones, la amina utilizada para preparar la sal de amina puede ser una amina grasa alcoxilada. En aún otras realizaciones, la composición de combustible puede comprender además una amina grasa alcoxilada además de la amina terciaria utilizada para preparar la sal de amina. La amina grasa alcoxilada utilizada para preparar la sal de amina y/o añadida a la composición de combustible puede tener la fórmula (III):



en donde R es un grupo hidrocarbilo C₄ a C₃₀; A¹ y A² son individualmente un grupo alquileo C₁ a C₁₀; y la suma de x e y es un número entero de al menos 1.

Combustible

La composición de combustible comprende un combustible que es líquido a temperatura ambiente y es útil para alimentar un motor. El combustible es típicamente un líquido en condiciones ambientales, por ejemplo, temperatura ambiente (de 20 a 30 °C). El combustible 2 es un combustible de hidrocarburo, o una mezcla de un combustible de hidrocarburo y un combustible que no es de hidrocarburo. El combustible de hidrocarburos puede ser un hidrocarburo que se prepara por un proceso de gas a líquido para incluir, por ejemplo, hidrocarburos preparados por un proceso tal como el proceso Fischer-Tropsch. El combustible de hidrocarburos puede ser un destilado de petróleo para incluir una gasolina como se define en la especificación D4814 de ASTM. En una realización, el combustible es una gasolina, y en otras realizaciones el combustible es una gasolina con plomo, o una gasolina sin plomo. El combustible sin hidrocarburos es una composición que contiene oxígeno, que frecuentemente se denomina un oxigenado, que incluye un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un nitroalcano o una mezcla de los mismos. El combustible sin hidrocarburos puede incluir, por ejemplo, metanol, etanol, metil t-butil éter, metiletilcetona. En varias realizaciones, el combustible puede tener un contenido de oxigenado en base al volumen de 1 por ciento en volumen, o 10 por ciento en volumen, o 50 por ciento en volumen, o hasta 85 por ciento en volumen. Las mezclas de combustibles de hidrocarburos y sin hidrocarburos pueden incluir, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol. El etanol puede ser un etanol de grado combustible de acuerdo con ASTM D4806. En varias realizaciones, el combustible líquido puede ser una emulsión de agua en un combustible de hidrocarburos, un combustible sin hidrocarburos o una mezcla de los mismos.

El combustible comprende gasolina y un oxigenado opcional. En aún otra realización, la composición de combustible puede comprender de 0,1 % en volumen a 100 % en volumen de gasolina, en base al volumen total de la composición de combustible. En aún otra realización más, el oxigenado puede ser etanol. En otras realizaciones, la composición de combustible puede comprender gasolina y 5 % en volumen a 30 % en volumen de etanol.

También se divulgan métodos para reducir los depósitos carbonosos en un motor. El método puede comprender hacer funcionar el motor mediante el uso de la composición de combustible que comprende la sal de amina descrita anteriormente. La sal de amina puede estar presente en una cantidad de al menos 10 o 20 ppm a 100 ppm ("mantenimiento limpio"), o al menos 100 ppm a 500 ppm ("limpieza") en base al peso total del combustible. Generalmente se entiende que las tasas de tratamiento para mantenimiento limpio son tasas de tratamiento que son suficientes para mantener un motor limpio de depósitos carbonosos, mientras que las tasas de tratamiento de limpieza son generalmente concentraciones más altas para eliminar una acumulación de depósitos carbonosos en un motor.

Aditivos de rendimiento adicionales

Las composiciones de combustible descritas anteriormente pueden comprender además uno o más aditivos de rendimiento adicionales. Estos aditivos de rendimiento adicionales se pueden basar en varios factores tales como el tipo de motor de combustión interna y el tipo de combustible que se usa en ese motor, la calidad del combustible y las condiciones de servicio bajo las cuales funciona el motor. Los aditivos de rendimiento adicionales pueden incluir

un antioxidante tal como un fenol impedido o un derivado del mismo y/o una diarilamina o un derivado del mismo, un inhibidor de la corrosión tal como un ácido alqueniilsuccínico, que incluye el ácido succínico PIB y/o un aditivo detergente/dispersante tal como un detergente que contiene polietereamina o nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, dispersantes de amina PIB, dispersantes de Mannich, dispersantes de sal cuaternaria y dispersantes de succinimida.

Otros aditivos pueden incluir tintes, agentes bacteriostáticos y biocidas, inhibidores de goma, agentes de marcado y desemulsionante, tales como alcoholes polialcoxilados. Otros aditivos pueden incluir agentes lubricantes, tales como ácidos carboxílicos grasos, desactivadores de metales, tales como triazoles aromáticos o derivados de los mismos, y aditivos de recesión de asientos de válvulas, tales como sales de sulfosuccinato de metales alcalinos. Los aditivos adicionales pueden incluir agentes antiestáticos, descongelantes y mejoradores de la combustión, tal como un mejorador de octano o cetano.

Fluidizador

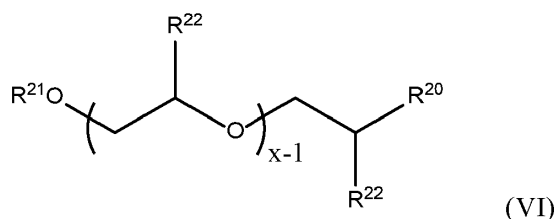
En una realización, los aditivos adicionales pueden comprender fluidizadores tales como aceite mineral y/o poli(alfa-olefinas) y/o poliéteres. En otra realización, el fluidizador puede ser una polietereamina. En otra realización, la polietereamina puede ser un detergente. La polietereamina puede representarse por la fórmula $R[OCH_2CH(R^1)]_nA$, donde R es un grupo hidrocarbilo, R^1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo de 1 a 16 átomos de carbono y las mezclas de los mismos, n es un número de 2 a aproximadamente 50, y A se selecciona del grupo que consiste en $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ y $-NR^3R^3$, donde cada R^2 es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, y cada R^3 es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo o $-[R^4N(R^5)]_pR^6$, donde R^4 es alquileo C_2-C_{10} , R^5 y R^6 son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, y p es un número entre 1-7. Estas poliéteraminas pueden prepararse al condensar inicialmente un alcohol o alquilfenol con un óxido de alquileo, una mezcla de óxidos de alquileo o con varios óxidos de alquileo de forma secuencial en una relación molar de 1:2-50 de compuesto hídrico a óxido de alquileo para formar un poliéter intermedio. La patente de Estados Unidos 5,094,667 proporciona condiciones de reacción para preparar un intermedio de poliéter, cuya divulgación se incorpora en la presente descripción como referencia. En una realización, los alcoholes pueden ser lineales o ramificados de 1 a 30 átomos de carbono, en otra realización de 6 a 20 átomos de carbono, en aún otra realización de 10 a 16 átomos de carbono. El grupo alquilo de los alquilfenoles puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, en otra realización de 10 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de óxidos de alquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. El número de unidades de óxido de alquileo en el poliéter intermedio puede ser de 10-35 o de 18-27. El poliéter intermedio puede convertirse en una polietereamina por aminación con amoníaco, una amina o una poliamina para formar una polietereamina del tipo donde A es $-NR^3R^3$. La solicitud de patente publicada EP310875 proporciona condiciones de reacción para la reacción de aminación, cuya divulgación se incorpora en la presente descripción como referencia. Alternativamente, el poliéter intermedio también puede convertirse en una polietereamina del tipo donde A es $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ por reacción con acrilonitrilo seguido de hidrogenación. La patente de Estados Unidos Núm. 5,094,667 proporciona las condiciones de reacción para la cianoetilación y posterior hidrogenación, cuya divulgación se incorpora en la presente descripción como referencia. Las poliéteraminas donde A es $-OCH_2CH_2CH_2NH_2$ son típicamente preferidas. Los ejemplos comerciales de poliéteraminas son la gama Techron™ de Chevron y la gama Jeffamine™ de Huntsman.

En otra realización, el fluidizador puede ser un poliéter, que puede representarse mediante la fórmula $R^7O[CH_2CH(R^8)O]_qH$, donde R^7 es un grupo hidrocarbilo, R^8 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo de 1 a 16 átomos de carbono y las mezclas de los mismos, y q es un número de 2 a 50. Las condiciones de reacción para la preparación, así como también diversas realizaciones de los poliéteres, se presentan anteriormente en la descripción de polietereamina para el poliéter intermedio. Un ejemplo comercial de poliéter es la serie Lyondell ND™. Otros poliéteres adecuados también están disponibles en Dow Chemicals, Huntsman y Akzo.

En aún otra realización, el fluidizador puede ser un aminocarbamato de poli(oxialquileo) terminado en hidrocarbilo como se describe la patente de Estados Unidos Núm. 5,503,644.

En aún otra realización, el fluidizador puede ser un alcoxilato, en donde el alcoxilato puede comprender: (i) un poliéter que contiene dos o más grupos éster terminales; (ii) un poliéter que contiene uno o más grupos éster y uno o más grupos éter terminales; o (iii) un poliéter que contiene uno o más grupos éster y uno o más grupos amino terminales en donde un grupo terminal se define como un grupo ubicado dentro de cinco átomos de carbono u oxígeno que se conectan desde el extremo del polímero. La conexión se define como la suma de los átomos de carbono y oxígeno que se conectan en el polímero o grupo final.

Un alcoxilato puede representarse mediante la fórmula (VI):



en donde, R^{21} es $\text{TC}(\text{O})-$ en donde T es un hidrocarbilo derivado de ácido graso de sebo; R^{20} es OH, A, $\text{WC}(\text{O})-$, o las mezclas de los mismos, en donde A es $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^{23}\text{R}^{23}$ o $-\text{NR}^{24}\text{R}^{24}$, en donde cada R^{23} es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, y cada R^{24} es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo o $[\text{R}^{25}\text{N}(\text{R}^{26})]_p\text{R}^{26}$ donde R^{25} es alquileño C_{2-10} , cada R^{26} es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, y p es un número de 1-7, W es un grupo hidrocarbilo C_{1-36} ; R^{22} es H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ o las mezclas de los mismos; y X es un número entero de 1 a 36.

Los ejemplos del alcoxilato pueden incluir: éter amina de óxido de propileno (22-24) iniciado con alcohol C_{12-15} , Bayer ACTACLEAR ND21-A[™] (éter-ol de óxido de polipropileno (22-24) iniciado con alcohol C_{12-15}), éster-ol de óxido de polipropileno (22-24) iniciado con ácido graso de aceite de sebo, éster de ácido graso de sebo con éter de óxido de propileno (23-25) iniciado con butanol, éter-ol de óxido de polipropileno iniciado con dioleato de glicerol (23-25), éster de ácido graso de sebo con éter de óxido de polipropileno (33-34) iniciado con propilenglicol, éster-ol de óxido de polipropileno iniciado con ácido graso de sebo (22-24) y éster de ácido graso de sebo con éter de óxido de polipropileno (22-24) iniciado con alcohol C_{12-15} .

Estos alcoxilatos pueden hacerse a partir de la reacción de un ácido graso tal como los ácidos grasos de aceite de sebo (TOFA), es decir, la mezcla de ácidos grasos predominantemente oleico y linoleico y contiene ácidos de colofonia residuales o ácido de sebo, es decir, la mezcla de ácidos grasos son predominantemente esteáricos, palmíticos y oleicos con un poliéter terminado en alcohol tal como el polipropilenglicol en presencia de un catalizador ácido, generalmente ácido metanosulfónico. Estos alcoxilatos también pueden prepararse a partir de la reacción de dioleato de glicerol y óxido de propileno en presencia de un catalizador.

Detergente

En una realización, el detergente puede ser un detergente de Mannich, a veces denominado detergente base de Mannich. Un detergente de Mannich es un producto de la reacción de un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído y una amina o amoníaco. El sustituyente hidrocarbilo del fenol sustituido con hidrocarbilo puede tener de 10 a 400 átomos de carbono, en otro caso de 30 a 180 átomos de carbono y en otro caso de 10 o 40 a 110 átomos de carbono. Este sustituyente hidrocarbilo puede derivarse de una olefina o una poliolefina. Las olefinas útiles incluyen alfa-olefinas, tales como 1-deceno, que están disponibles comercialmente.

Las poliolefinas que pueden formar el sustituyente hidrocarbilo pueden prepararse mediante la polimerización de monómeros de olefina mediante métodos de polimerización bien conocidos y también están disponibles comercialmente. Los monómeros de olefina incluyen monoolefinas, que incluyen monoolefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno y 1-deceno. Una fuente de monoolefina especialmente útil es una corriente de refinería C4 que tiene un contenido de buteno de 35 a 75 por ciento en peso y un contenido de isobuteno de 30 a 60 por ciento en peso. Los monómeros de olefina útiles también incluyen diolefinas tales como isopreno y 1,3-butadieno. Los monómeros de olefina también pueden incluir mezclas de dos o más monoolefinas, de dos o más diolefinas o de una o más monoolefinas y una o más diolefinas. Las poliolefinas útiles incluyen poliisobutilenos que tienen un peso molecular promedio en número de 140 a 5000, en otro caso de 400 a 2500 y en otro caso de 140 o 500 a 1500. El poliisobutileno puede tener un contenido de doble enlace vinilideno de 5 a 69 por ciento, en un segundo caso de 50 a 69 por ciento y en un tercer caso de 50 a 95 por ciento o las mezclas de los mismos. La poliolefina puede ser un homopolímero preparado a partir de un único monómero de olefina o un copolímero preparado a partir de una mezcla de dos o más monómeros de olefina. También son posibles como fuente de sustituyentes hidrocarbilo mezclas de dos o más homopolímeros, dos o más copolímeros, o uno o más homopolímeros y uno o más copolímeros.

El fenol sustituido con hidrocarbilo puede prepararse mediante la alquilación de fenol con una olefina o poliolefina descrita anteriormente, tales como un poliisobutileno o polipropileno, mediante el uso de métodos de alquilación bien conocidos.

El aldehído usado para formar el detergente de Mannich puede tener de 1 a 10 átomos de carbono y generalmente es formaldehído o un equivalente reactivo del mismo, tales como formalina o paraformaldehído.

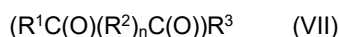
La amina usada para formar el detergente de Mannich puede ser una monoamina o una poliamina, que incluyen las alcanolaminas que tienen uno o más grupos hidroxilo, como se describe con mayor detalle anteriormente. Las aminas útiles incluyen las descritas anteriormente, tales como etanolamina, dietanolamina, metilamina, dimetilamina,

etilendiamina, dimetilaminopropilamina, dietilentriamina y 2-(2-aminoetilamino)etanol. El detergente de Mannich puede prepararse al hacer reaccionar un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído y una amina como se describe en la patente de Estados Unidos Núm. 5,697,988. En una realización, el producto de la reacción de Mannich se prepara a partir de un alquilfenol derivado de un poliisobutileno, formaldehído y una amina que es una monoamina primaria, una monoamina secundaria o una alquilendiamina, en particular, etilendiamina o dimetilamina.

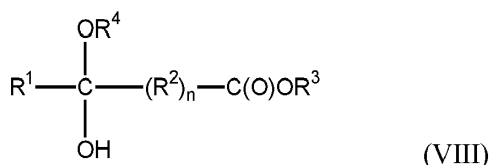
El producto de la reacción de Mannich puede prepararse mediante métodos bien conocidos que generalmente involucran la reacción del compuesto hidroxiaromático sustituido con hidrocarbilo, un aldehído y una amina a temperaturas entre 50 y 200 °C en presencia de un disolvente o diluyente mientras se elimina el agua de la reacción como se describe en la patente de Estados Unidos Núm. 5,876,468.

En aún otra realización, el detergente puede ser una poliisobutilenamina. La amina usada para preparar la poliisobutilenamina puede ser una poliamina tal como etilendiamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol o dietilentriamina. La poliisobutilenamina puede prepararse mediante varios métodos conocidos que implican generalmente la aminación de un derivado de una poliolefina para incluir una poliolefina clorada, una poliolefina hidroformilada y una poliolefina epoxidada. En una realización, la poliisobutilenamina se prepara al clorar una poliolefina tal como un poliisobutileno y luego al hacer reaccionar la poliolefina clorada con una amina tal como una poliamina a temperaturas elevadas de generalmente 100 a 150 °C como se describe en la patente de Estados Unidos Núm. 5,407,453. Para mejorar el procesamiento, puede emplearse un disolvente, puede usarse un exceso de la amina para minimizar la reticulación y puede usarse una base inorgánica tal como carbonato de sodio para ayudar en la eliminación del cloruro de hidrógeno generado por la reacción.

Otro tipo más de detergente adecuado es un glioxilato. Un detergente de glioxilato es un detergente sin cenizas soluble en combustible que, en una primera realización, es el producto de la reacción de una amina que tiene al menos un nitrógeno básico, es decir, un >NH, y un agente acilante sustituido con hidrocarbilo resultante de la reacción, de un hidrocarburo de cadena larga que contiene un enlace olefínico con al menos un reactivo carboxílico que se selecciona del grupo que consiste en los compuestos de la fórmula (VII)



y los compuestos de la fórmula (VIII)



en donde cada uno de R¹, R³ y R⁴ es independientemente H o un grupo hidrocarbilo, R² es un grupo hidrocarbilo divalente que tiene de 1 a 3 carbonos y n es 0 o 1.

Los ejemplos de reactivos carboxílicos son ácido glioxílico, hemiacetal metílico del éster metílico del ácido glioxílico y otros ácidos omega-oxoalcanoicos, ácidos cetoalcanoicos tales como ácido pirúvico, ácido levulínico, ácidos cetoalélicos, ácidos cetobutíricos y muchos otros. Un experto en la técnica reconocerá fácilmente el compuesto apropiado de las fórmulas (VII) o (VIII) para emplear como un reactivo para generar un producto intermedio dado.

El agente acilante sustituido con hidrocarbilo puede ser la reacción de un hidrocarburo de cadena larga que contiene una olefina y el reactivo carboxílico descrito anteriormente de la fórmula (VII) y (VIII), llevada a cabo además en presencia de al menos un aldehído o cetona. Típicamente, el aldehído o la cetona contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, pentanal, hexanal, heptaldehído, octanal, benzaldehído y aldehídos superiores. Son útiles otros aldehídos, tales como dialdehídos, especialmente glioxal, aunque generalmente se prefieren los monoaldehídos. Las cetonas adecuadas incluyen acetona, butanona, metiletilcetona y otras cetonas. Típicamente, uno de los grupos hidrocarbilo de la cetona es metilo. También son útiles las mezclas de dos o más aldehídos y/o cetonas. Los compuestos y los procesos para preparar estos compuestos se divulgan en las patentes de Estados Unidos núm. 5,696,060; 5,696,067; 5,739,356; 5,777,142; 5,856,524; 5,786,490; 6,020,500; 6,114,547; 5,840,920.

En otra realización, el detergente de glioxilato es el producto de la reacción de una amina que tiene al menos un nitrógeno básico, es decir, un >NH, y un agente acilante sustituido con hidrocarbilo que resulta del producto de la condensación de un compuesto hidroxiaromático y al menos un reactivo carboxílico que se selecciona del grupo que consiste en los compuestos de la fórmula (VII) y los compuestos de la fórmula (VIII) descritos anteriormente. Los ejemplos de reactivos carboxílicos son ácido glioxílico, hemiacetal metílico del éster metílico del ácido glioxílico y otros materiales tales como los enumerados anteriormente.

Los compuestos hidroxiaromáticos típicamente contienen directamente al menos un grupo hidrocarbilo R unido a al menos un grupo aromático. El grupo hidrocarbilo R puede contener hasta aproximadamente 750 átomos de carbono o de 4 a 750 átomos de carbono, o de 4 a 400 átomos de carbono o de 4 a 100 átomos de carbono. En una realización, al menos un R se deriva de polibuteno. En otra realización, R se deriva de polipropileno.

En otra realización, la reacción del compuesto hidroxiaromático y el reactivo de ácido carboxílico de la fórmula (VII) o (VIII) descrito anteriormente puede llevarse a cabo en presencia de al menos un aldehído o una cetona. El reactivo de aldehído o cetona empleado en esta realización es un compuesto de carbonilo distinto de un compuesto de carbonilo carboxisustituido. Los aldehídos adecuados incluyen monoaldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, pentanal, hexanal, heptaldehído, octanal, benzaldehído y aldehídos superiores. Son útiles otros aldehídos, tales como dialdehídos, especialmente glicoxal. Las cetonas adecuadas incluyen acetona, butanona, metiletilcetona y otras cetonas. Típicamente, uno de los grupos hidrocarbilo de la cetona es metilo. También son útiles las mezclas de dos o más aldehídos y/o cetonas. Los compuestos y los procesos para preparar estos compuestos se divulgan en las patentes de Estados Unidos Núms. 3,954,808; 5,336,278; 5,620,949 y 5,458,793.

El aditivo detergente puede estar presente en una mezcla de varios detergentes mencionados anteriormente. En una realización, el aditivo detergente puede estar presente en la composición de aditivos en una relación de aproximadamente 3 a aproximadamente 60 % en peso, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 % en peso, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 % en peso.

El aditivo detergente puede estar presente en una composición de combustible en una realización en peso de 1 a 10 000 ppm (partes por millón), y en otras realizaciones puede estar presente de 10 a 5000 ppm, de 10 a 3000 ppm, de 10 a 1000, o de 10 a 600 o de 10 a 300 ppm.

La sal de amina se puede añadir directamente a un combustible con o sin aditivos. La sal de amina también se puede añadir a un combustible como parte de un concentrado de aditivos o paquete de aditivos. Los paquetes de aditivos ilustrativos se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Aditivo	Paquetes de aditivos (% en peso)		
	A	B	C
Sal de amina	0,1 a 20	0,5 a 15	1 a 10
Modificador de fricción (opcional)	0,1 a 20	0,5 a 15	1 a 10
Disolvente orgánico (xileno)	0 a 70	0 a 50	0 a 40
Disolvente orgánico (2-etilhexanol)	0 a 40	0 a 30	0 a 20
Disolvente orgánico (HAN)	0 a 40	0 a 35	0 a 30
Fluidizador (poliéter)	0 a 40	0 a 30	0 a 20
Detergente (polieteramina)	0 a 70	0 a 50	0 a 30
Detergente (Mannich)	0 a 70	20 a 60	30 a 50
Detergente (PIB-amina)	0 a 70	20 a 60	30 a 50
Desemulsionante (alcohol polialcoxilado)	0 a 5	0 a 3	0 a 1
Inhibidor de la corrosión (PIB-ácido succínico)	0 a 3	0 a 2	0 a 1
Total (total de los aditivos anteriores)*	100	100	100
*Los expertos en la técnica comprenderán que la cantidad de cada aditivo para un paquete de aditivos se seleccionará de manera que el total sea igual al 100 % incluso si los intervalos enumerados en la tabla pueden no ser iguales al 100 %.			

Las composiciones de combustible se pueden preparar combinando el combustible, los aditivos y/o los oxigenados antes de colocar el combustible en un vehículo. Por ejemplo, la sal de amina se puede añadir y mezclar junto con un combustible en concentraciones de al menos 10 ppm. El combustible añadido puede bombearse entonces al depósito de combustible. En otras realizaciones, el combustible se puede agregar al tanque de combustible de un vehículo y la sal de amina se puede agregar a un tanque de dosificación separado en el vehículo. La sal de amina puede luego dosificarse al combustible en concentraciones de al menos 10 ppm mientras el vehículo está funcionando. Esto se conoce como "dosificación a bordo".

La cantidad de cada componente químico descrito se presenta mediante la exclusión de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, es decir, sobre una base química activa, a menos que se indique de cualquier otra manera. Sin embargo, a menos que se indique de otra manera, cada producto químico o composición que se refiere en la presente descripción debe interpretarse como que es un material de calidad comercial, el cual puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros tales materiales, los cuales normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

Se conoce que algunos de los materiales que se describieron anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de aquellos que se añadieron inicialmente. Los productos que se forman de esa manera, que incluyen los productos que se forman tras emplear las composiciones divulgadas en la presente descripción pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. No obstante, todas estas modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la tecnología divulgada, que incluye composiciones preparadas mediante la mezcla de los componentes que se describieron anteriormente.

Aplicación industrial

En una realización, las composiciones de combustible descritas anteriormente son útiles para motores de combustible líquido y/o para motores encendidos por chispa y pueden incluir motores para vehículos híbridos y motores estacionarios. El tipo de motor no está demasiado limitado e incluye, pero no se limita a, motores en V, en línea, opuestos y rotativos. Los motores pueden ser de aspiración natural, reforzados, reforzados con E, sobrealimentados o turboalimentados. El motor puede ser un motor de gasolina con carburador o con inyección de combustible. Como tal, el motor puede tener un carburador o inyectores (que incluyen los inyectores piezoeléctricos).

En una realización, el motor puede ser un motor de inyección directa de gasolina ("GDI") (guiado por pulverización o pared o las combinaciones de los mismos), un motor de inyección de combustible en puerto ("PFI"), un motor encendido por compresión de carga homogénea ("HCCI"), motores de combustión estequiométrica o de combustión pobre, motor de encendido por compresión controlado por chispa ("SPCCI"), motores de compresión variable, de ciclo Miller o de ciclo Atkinson, o una combinación de los mismos, tales como un motor que contiene inyectores GDI y PFI en el mismo motor. Los motores GDI/PFI adecuados incluyen motores de 2 o 4 tiempos alimentados con gasolina, una mezcla de gasolina/alcohol o cualquiera de las composiciones de combustible descritas en las secciones anteriores. La composición de aditivos puede reducir el desgaste y/o mejorar la economía de combustible de un motor, tal como un motor GDI/PFI. En aún otras realizaciones, las composiciones de combustible pueden prepararse mediante el uso de un sistema de dosificación a bordo para un motor GDI, un motor PFI o una combinación de los mismos.

En aún otras realizaciones, cualquiera de los motores anteriores puede estar equipado con un catalizador o dispositivo para tratar las emisiones de escape, tal como la reducción de NOx. En otras realizaciones, el motor puede ser un motor de combustible flexible capaz de funcionar con más de un tipo de combustible, típicamente, gasolina y etanol o gasolina y metanol. En aún otras realizaciones, cualquiera de los tipos de motor anteriores puede estar en un vehículo híbrido que también incluye un motor eléctrico.

Las composiciones de combustible descritas anteriormente se pueden usar para reducir los depósitos carbonosos en un motor que funciona con el combustible. La sal de amina puede estar presente en la composición de combustible en una cantidad de al menos 10 ppm, 12 ppm, 25 ppm o 50 ppm a 100 ppm, 500 o 2500 ppm, en base al peso total de la composición de combustible.

La tecnología divulgada puede ilustrarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Se preparan paquetes de aditivos como se indica en la Tabla 2. Los paquetes se mezclan y se calientan a 80 °C y luego se mantienen a esa temperatura durante 30 minutos. A continuación, las muestras preparadas se dejan enfriar hasta temperatura ambiente ante de añadirlas al combustible.

Tabla 2

ADITIVO (% en peso)	Compuesto A	Ejemplo A ¹	Ejemplo B ²
Sal de amina	-	100	100
Modificador de la fricción (amina de sebo con polvoxielileno)	8,18	-	-
Modificador de la fricción (oleato de éster de poliol)	8,18	-	-
Aditivo de control de depósitos (Mannich)	25,96	-	-
Fluidizante (Alcohol propoxilado)	11,72	-	-
Disolvente orgánico (2-etilhexanol)	10	-	-
Disolvente orgánico (HAN)	35,96	-	-
1 - La Sal de Amina es el producto del anhídrido N-hexadecenilsuccínico ("HDSA") y N,N-dimetiletanolamina.			
2 - La Sal de Amina es el producto de un poliisobutileno ("PIB") 550 M _n y N,N-dimetiletanolamina.			

El Ejemplo Comparativo A ("Compuesto A") y los Ejemplos Inventivos A y B ("Ejemplo A" y "Ejemplo B" respectivamente) se añaden a diferentes muestras de gasolina sin aditivos a las tasas de tratamiento que se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Ejemplo	Tasa de tratamiento aditivo (ppm)		
	Compuesto A	Ejemplo A	Ejemplo B
Línea de base (gasolina sin aditivos)	-	-	-
Compuesto 1	3000	-	-
Ejemplo 1	-	286	-
Ejemplo 2	-	-	286
Ejemplo 3	-	100	-
Ejemplo 4	-	-	100

Luego se prueba el rendimiento de cada combustible en un motor GDI. Las pruebas utilizan un motor 2013 GM 2,0 L ECOTEC turbo LHU GDI. Para cada prueba, se utilizan inyectores nuevos y el flujo a través de los inyectores se prueba a 35 bar y 100 bar antes y después de cada prueba. El ajuste de combustible a largo plazo ("LTFT") se recopila durante cada ciclo de la prueba del motor. El ajuste de combustible es una estrategia adaptativa que ajusta el tiempo de apertura del inyector de combustible ("flujo de combustible") para adaptarse a los cambios en el motor y se acumula con el tiempo a medida que el módulo de control del motor intenta mantener una relación constante de aire/combustible. El tiempo de apertura del inyector se ajusta por consiguiente según la entrada del sensor de oxígeno.

Cada ciclo consta de 6 modos de motor. Los modos de motor se muestran en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Modo	Punto de ajuste de velocidad del motor (RPM)	Consigna de par motor (Nm)	Duración (s)
1	2100	65	678
2	1630	52	910
3	2100	65	600
4	1630	52	1400
5	1325	41	1010
6	1630	52	910

Los cambios en el ajuste de combustible a menudo son el resultado de inyectores sucios y están relacionados con la disminución del flujo de combustible o la interrupción del rociado. El examen de los datos de flujo del inyector y ajuste de combustible, junto con la inspección visual de las puntas de los inyectores, proporciona una forma de diferenciar el rendimiento del combustible y del aditivo de combustible.

Las pruebas pueden tener uno o más ciclos de "sucio" ("DU") en donde se usa combustible sin aditivos en el motor para generar una acumulación de depósitos en el inyector y uno o más ciclos de limpieza ("CU") en donde se usa combustible sin aditivos en el motor. El combustible se usa en el motor para limpiar los depósitos formados durante el ciclo DU. Una LTFT con una pendiente positiva es una indicación de que la duración de la inyección se ha incrementado para compensar el menor flujo de combustible debido a la formación de depósitos en los inyectores. Una LTFT con una pendiente negativa es una indicación de que se están eliminando los depósitos de los inyectores. Alternativamente, la prueba puede ser una prueba de "mantenimiento limpio" en donde solo se usa combustible adicionado en el motor y el cambio en LTFT se monitorea durante la duración de la prueba. Una pendiente de LTFT de aproximadamente 0 indica que el aditivo mantiene efectivamente el motor limpio de depósitos.

Figura. 1 muestra los ciclos de limpieza de la gasolina básica sin aditivos, seguidos de los ciclos de limpieza del Compuesto 1, una gasolina que tiene 3000 ppm de Compuesto A. La pendiente de limpieza del Compuesto 1 es -0,25. Figura. 2 muestra los ciclos de limpieza de la gasolina base sin aditivos seguidos de los ciclos de limpieza del Ejemplo 1, una gasolina que tiene 286 ppm del Ejemplo A. La pendiente de limpieza del Ejemplo 1 es -0,29, por lo que el Ejemplo 1 da como resultado una limpieza del motor más rápida que Compuesto 1, incluso a tasas de tratamiento más bajas. Figura. 3 muestra la LTFT de una prueba de limpieza de la gasolina sin aditivos de referencia. Figura. 4 muestra la LTFT de una prueba de limpieza de Ejemplo 3, una gasolina que tiene 100 ppm de Ejemplo A. La Figura. 5 muestra la LTFT de una prueba de limpieza de Ejemplo 4, una gasolina que tiene 100 ppm de Ejemplo B. Las Figuras. 4 y 5 muestran que las sales de amina son eficaces para mantener un motor limpio de depósitos, incluso después de 26 ciclos.

En algunas realizaciones, el rendimiento de la sal de amina en un combustible puede evaluarse midiendo la presión efectiva media ("MEP") de un motor cuando funciona mediante el uso del combustible con aditivos. El MEP mide la capacidad de un motor para trabajar independientemente del desplazamiento del motor y puede ayudar a comparar el rendimiento de diferentes tipos de motores o el rendimiento del mismo motor operado con diferentes fluidos. Los expertos en la materia conocen varias formas de calcular el MEP e incluyen, entre otras, MEP de freno, MEP de fricción, MEP bruto indicado, MEP neto indicado y MEP de bombeo. Brake MEP ("BMEP") se calcula en función del par de frenado. En algunas realizaciones, la sal de amina puede mejorar el BMEP de un motor.

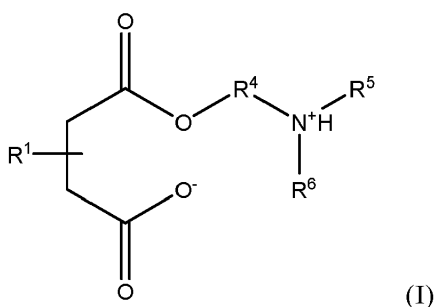
- La mención de cualquier documento no es una admisión de que tal documento califica como estado de la técnica o constituye el conocimiento general del experto en cualquier jurisdicción. Excepto en los Ejemplos, o cuando se indique explícitamente de otra manera, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente". Debe entenderse que los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y proporción establecidos en la presente descripción pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.
- Como se usa en la presente descripción, el término de transición "que comprende", el cual es sinónimo de "que incluye", "que contiene", o "se caracteriza por", es inclusivo o de extremos abiertos y no excluye elementos o etapas del método adicionales que no se mencionan. Sin embargo, en cada mención de "que comprende" en la presente descripción, se pretende que el término también abarque, como realizaciones alternativas, las frases "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa que no se especifique y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales que no se mencionen que no afecten materialmente las características básicas y novedosas de la composición o método bajo consideración.
- Si bien se muestran ciertas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar el objeto de la invención, para los expertos en esta técnica será evidente que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones en la misma sin apartarse del alcance del objeto de la invención. A este respecto, el alcance de la invención se limita solo por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

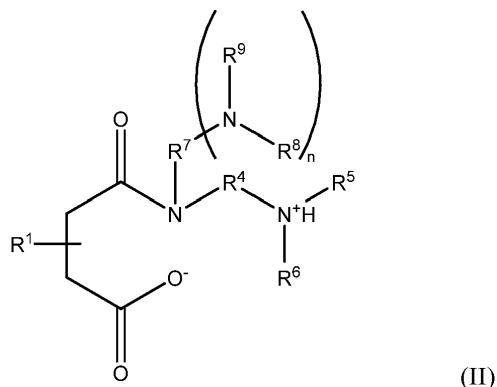
1. Uso de una composición de combustible para reducir los depósitos carbonáceos en un motor, dicho uso comprende hacer funcionar dicho motor mediante el uso de la composición de combustible y en donde la composición de combustible comprende gasolina y una sal de amina del ácido de éster succínico o una sal de amina del ácido de succinamida (ambas "sal(es) de amina") que es el producto de (a) y (b), en donde:

(a) es una amina con (i) al menos un nitrógeno terciario y (ii) al menos una funcionalidad hidroxialquilo y/o al menos una funcionalidad amina secundaria;

(b) es un ácido y/o anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo o no sustituido; y en donde dicha sal de amina tiene una concentración de al menos 10 ppm en peso, en base al peso total de dicha composición de combustible, y en donde al menos una parte de la sal de amina tiene la fórmula (I):



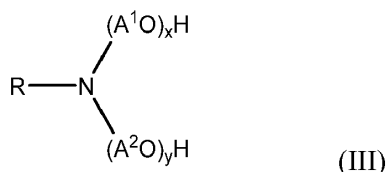
en donde R¹ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₅₀; R⁴ es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₅; y R⁵ y R⁶ son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₂₂, o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros, o la fórmula (II):



en donde R¹ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₅₀; R⁴ y R⁷ son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₅; y R⁵, R⁶, son independientemente un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₂₂, o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros, n es 0 o 1, y R⁸ y R⁹ son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado C₁ a C₂₂, o son restos que, cuando se toman juntos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros.

2. El uso de la reivindicación 1, en donde el combustible comprende además un oxigenado.
3. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde R¹ en la fórmula (I) o la fórmula (II) es un grupo hidrocarbilo C₈ a C₂₅ o C₁₂ a C₁₆.
4. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la sal de amina tiene la fórmula (I) y es el producto de N,N-dimetiletanolamina y anhídrido hexadecenilsuccínico.
5. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la sal de amina tiene la fórmula (II) y es el producto de N1-(3-(dimetilamino)propil)-N3,N3-dimetilpropano-1,3-diamina y anhídrido hexadecenilsuccínico.
6. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la sal de amina tiene la fórmula (I) y la amina es una amina grasa alcoxilada.
7. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una amina grasa alcoxilada además de la amina usada para preparar el producto de reacción de la sal de amina.

8. El uso de la reivindicación 6 o 7, en donde dicha amina grasa alcoxilada tiene la fórmula (III):



en donde R es un grupo hidrocarbilo C_4 a C_{30} ; A^1 y A^2 son individualmente un grupo alquileo C_1 a C_{10} ; y la suma de x e y es un número entero de al menos 1.

9. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha sal de amina tiene una concentración de al menos 12 ppm, 25 ppm o 50 ppm, en base al peso total de dicha composición de combustible.

10. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en donde dicho oxigenado es etanol.

11. El uso de la reivindicación 10, en donde dicha composición de combustible comprende gasolina y 5 % en volumen a 30 % en volumen de etanol, en base a un volumen total de dicha composición de combustible.

12. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicha sal de amina está presente en una cantidad de al menos 20 ppm a 100 ppm (mantenimiento limpio) o al menos 100 ppm a 500 ppm (limpieza) en peso.

13. El uso de la reivindicación 11 o 12, en donde dicho motor es un motor de gasolina de combustión interna 2 seleccionado de un motor de inyección directa de gasolina ("GDI"), un motor de inyección de combustible en puerto ("PFI"), un motor de encendido por compresión de carga homogénea ("HCCI") o una combinación de los mismos.

14. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde dicha sal de amina se añade a dicho combustible mediante el uso de un sistema de dosificación a bordo.

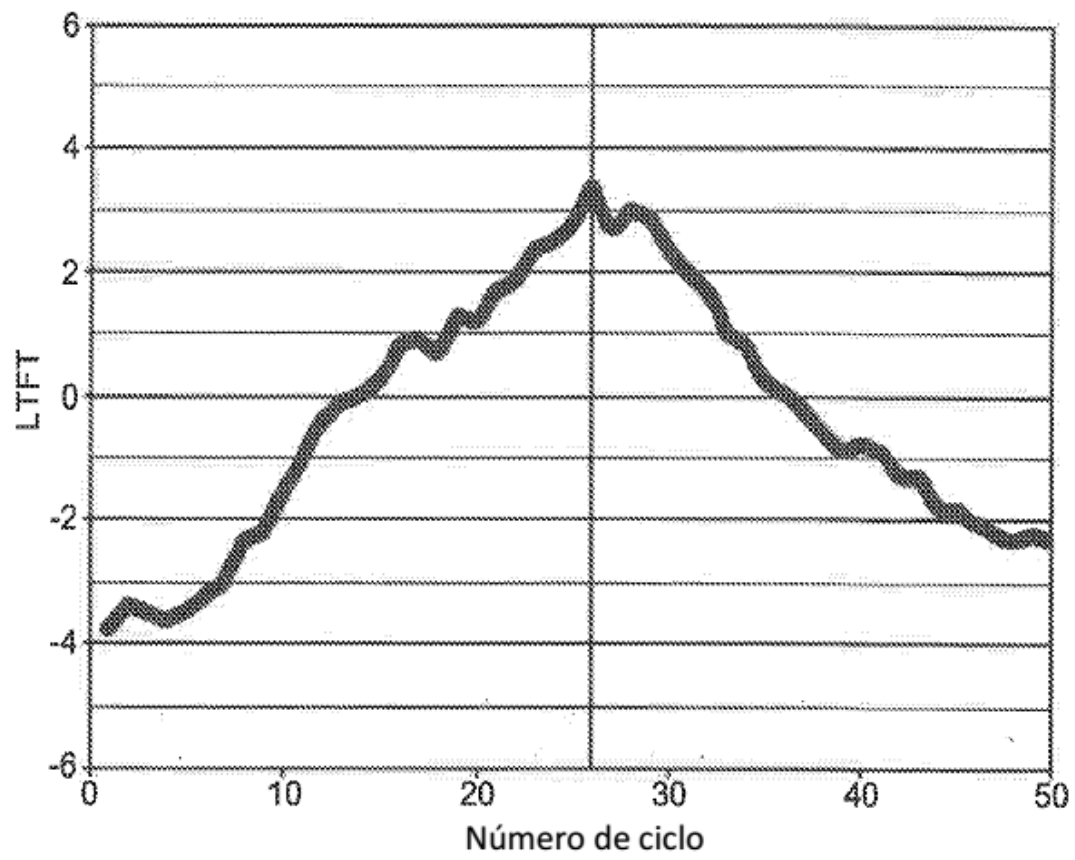


Figura 1



Figura 2

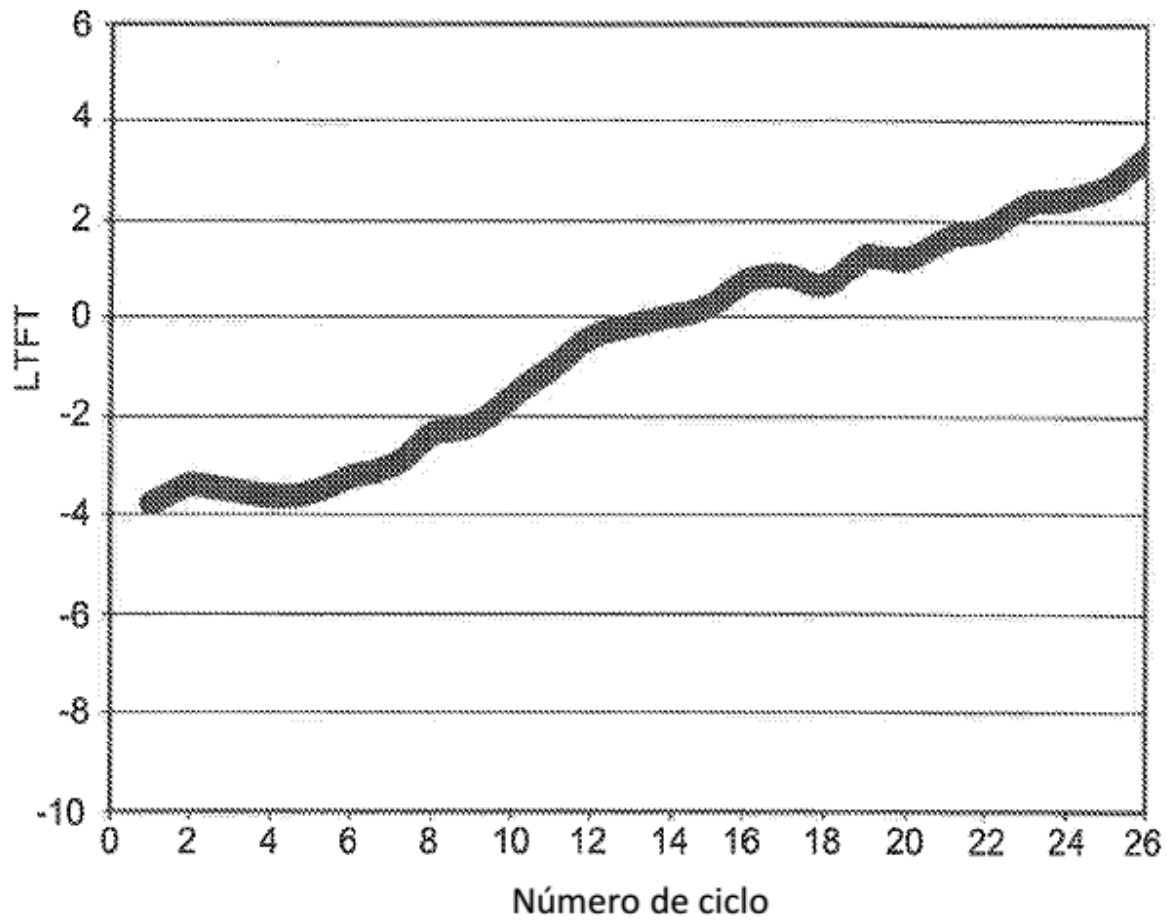


Figura 3

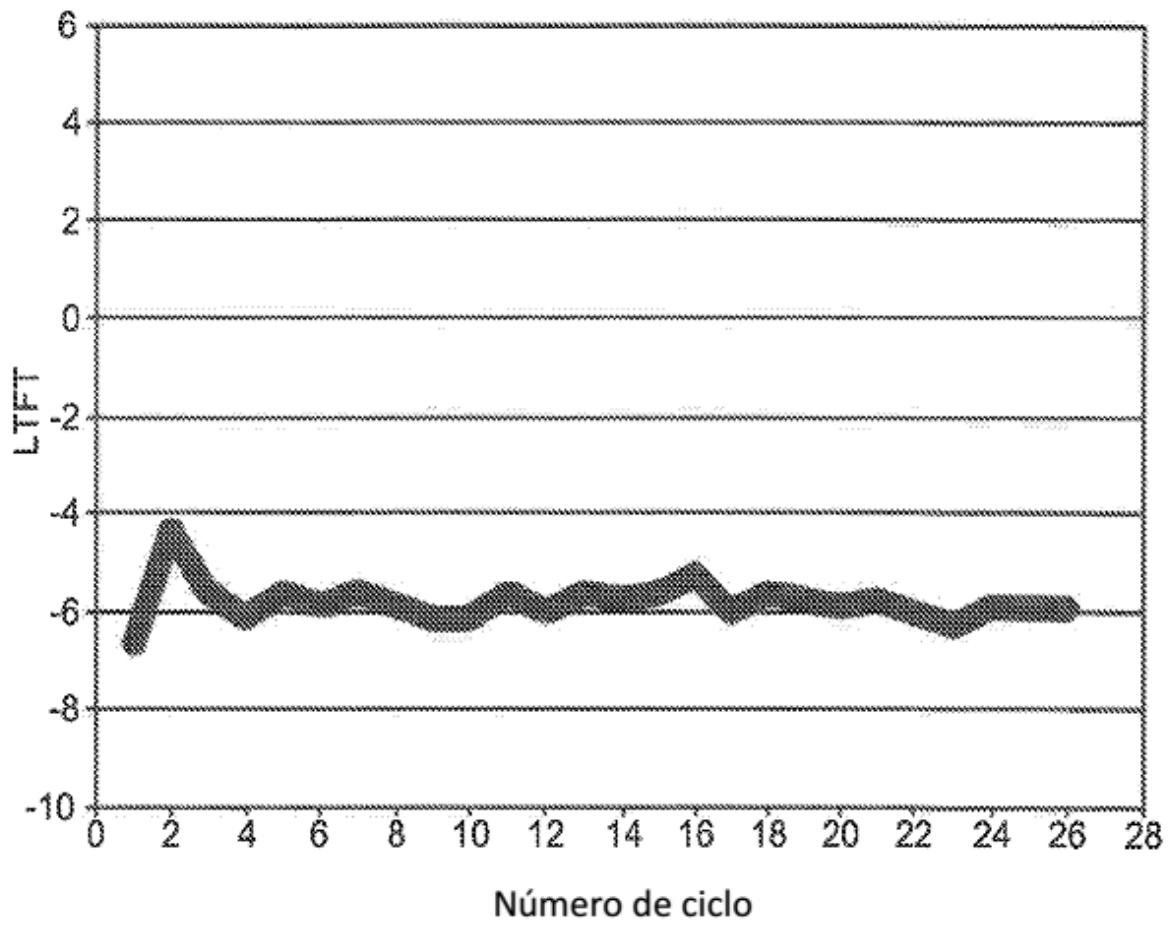


Figura 4

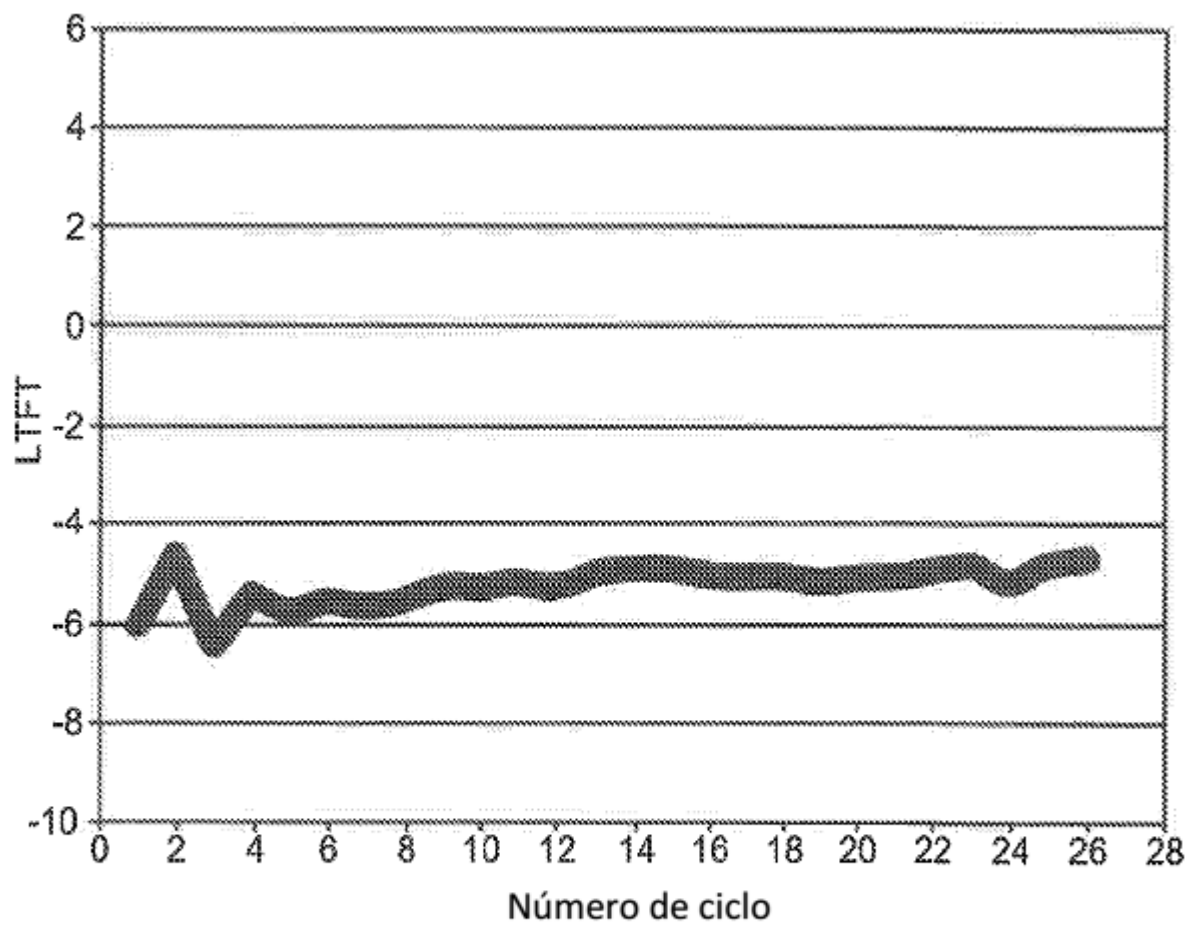


Figura 5