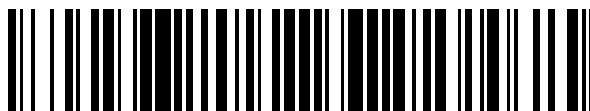


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 575**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/14** (2006.01)  
**C10L 10/00** (2006.01)  
**C10L 10/04** (2006.01)  
**C10L 1/183** (2006.01)  
**C10L 1/232** (2006.01)  
**C10L 1/24** (2006.01)  
**C10L 1/185** (2006.01)  
**C10L 1/238** (2006.01)  
**C10L 1/2383** (2006.01)  
**C10L 1/2387** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012 PCT/EP2012/075863**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092533**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12808365 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2794820**

54 Título: **Utilización de composiciones de aditivos que mejoran la resistencia al lacado de carburantes de tipo diésel o biodiésel y carburantes que presentan una resistencia al lacado mejorada**

30 Prioridad:

**21.12.2011 FR 1162225**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.11.2017**

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)  
24 Cours Michelet  
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**ARONDEL, MATHIEU;  
DEQUENNE, BERNARD y  
RODESCHINI, HÉLÈNE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 644 575 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

Utilización de composiciones de aditivos que mejoran la resistencia al lacado de carburantes de tipo diésel o biodiésel y carburantes que presentan una resistencia al lacado mejorada

5 La presente invención se refiere al uso de composiciones de aditivos para carburantes de tipo diésel o biodiésel (Bx) de calidad superior para mejorar la resistencia al lacado. Los carburantes diésel o biodiésel son carburantes que se utilizan para la alimentación de los motores de encendido por compresión o motores diésel de los vehículos automóviles (turismos, vehículos comerciales, camiones, ...).

10 Los carburantes diésel comercializados deben cumplir las especificaciones nacionales o supranacionales (por ejemplo, la norma EN 590 para los carburantes diésel en la Unión Europea). Para los carburantes comerciales, no existe ninguna obligación legal con respecto a la incorporación de aditivos (compuestos químicos incorporados a los carburantes para mejorar las propiedades, por ejemplo, aditivos que mejoran la resistencia al frío); las compañías petroleras, los distribuidores son libres de añadir o no aditivos a sus carburantes. Desde el punto de vista comercial, en el campo de la distribución de carburantes, se distinguen los carburantes "primer premio" sin aditivos o con poca cantidad de aditivos, los carburantes de calidad superior en los que se incorporan uno o varios aditivos para mejorar los rendimientos (más allá de los rendimientos reglamentarios). En el sentido de la presente invención, se entiende por carburante de calidad superior de tipo diésel o biodiésel todo carburante diésel o biodiésel con aditivos que contiene al menos 50 ppm m/m de reductor o reductores/dispersante o dispersantes de depósitos.

Se observa que los carburantes diésel o biodiésel de calidad superior son a veces la causa de depósitos sobre las agujas del inyector de los sistemas de inyección de los motores diésel, especialmente los de tipo Euro 3 a Euro 6.

20 Este fenómeno de depósitos se conoce también bajo el término inglés de lacado que será utilizado en el texto que sigue o con el acrónimo inglés IDID (internal diesel injector deposits). En el sentido de la presente invención, el fenómeno de lacado no se refiere a los depósitos externos al sistema de inyección relativos a la coquización (coking en inglés) o la obstrucción de las boquillas de inyección (coquización o suciedad de las boquillas) tales como los simulados por ejemplo por el ensayo estándar de motor CEC F098-08 DW10B, en particular cuando el carburante ensayado está contaminado con zinc metálico.

30 El fenómeno de lacado puede ser localizado en el extremo de las agujas de los inyectores, a la vez sobre la cabeza y sobre el cuerpo de las agujas del sistema de inyección del carburante, pero también en todo el sistema de mando del levantamiento de agujas (válvulas) del sistema de inyección, para los motores de los vehículos que funcionan con un carburante diésel o biodiésel, y con el tiempo puede generar una pérdida de caudal del carburante inyectado y por lo tanto una pérdida de potencia del motor.

Se distinguen en general 2 tipos de depósitos de la categoría de lacado:

1. los depósitos más bien blanquecinos y pulverulentos; por análisis, se demuestra que estos depósitos consisten esencialmente en jabones de sodio (carboxilato de sodio, por ejemplo) y/o de calcio (depósitos de tipo 1);
- 35 2. los depósitos orgánicos similares a barnices coloreados localizados sobre el cuerpo de la aguja (depósitos de tipo 2).

En lo que concierne a los depósitos de tipo 1, las fuentes de sodio en los carburantes de tipo Bx pueden ser múltiples:

- los catalizadores de transesterificación de los aceites vegetales para la producción de los ésteres de tipo ésteres etílicos o metílicos de ácidos grasos, tales como el metanoato de sodio;
- 40 • otra posible fuente de sodio puede proceder de los inhibidores de corrosión utilizados para el transporte de productos petrolíferos en algunas tuberías, tales como el nitrito de sodio;
- finalmente, las contaminaciones accidentales exógenas, a través del agua o del aire, por ejemplo, pueden contribuir a introducir sodio en los carburantes (siendo el sodio un elemento muy extendido).

Las posibles fuentes de ácidos en los carburantes de tipo Bx pueden ser múltiples, por ejemplo:

- 45 ○ los ácidos residuales de los biocarburantes (véase la norma EN14214 que fija una tasa máxima de ácidos autorizada)
- los inhibidores de corrosión utilizados para el transporte de productos petrolíferos en algunas tuberías tales como el DDSA (anhídrido dodecenilsuccínico) o el HDSA (anhídrido hexadecenilsuccínico).

50 Con respecto a los depósitos orgánicos de tipo 2, algunas publicaciones precisan que pueden provenir especialmente de reacciones entre los reductores/dispersantes de depósitos (por ejemplo, de tipo PIBSI) y los ácidos (que estarían presentes entre otros como impurezas de los ésteres de ácidos grasos del biodiésel).

En la publicación SAE 880493, Reduced Injection Needle Mobility Caused by Lacquer Deposits from Sunflower Oil, los autores M. Ziejewski y HJ Goettler describen el fenómeno de lacado y sus consecuencias nefastas para el funcionamiento de los motores que utilizan el aceite de girasol como carburante.

- 5 En la publicación SAE 2008-01-0926, Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits, los autores J Ullmann, M Geduldig, H Stutzenberger (Robert Bosch GmbH) y R Caprotti, G Balfour (Infineum) describen también las reacciones entre los ácidos y los reductores/dispersantes de depósitos para explicar los depósitos de tipo 2.

- 10 Por otra parte, en la publicación SAE International, 2010-01-2242, Internal Injector Deposits in High-Pressure Common Rail Diesel Engines, los autores S. Schwab, J. Bennett, S. Dell, J Galante-Fox, AKulinowski y Keith T. Miller explican que las partes internas de los inyectores están generalmente recubiertas por un depósito ligeramente coloreado y visible a simple vista. Sus análisis han permitido determinar que se trata mayoritariamente de sales de sodio de ácidos alquencil-(hexadecenil- o dodecenil)-succínicos; el sodio proviene de desecantes, de agua cáustica utilizada en refinería, de agua de fondos de bandejas o de agua de mar, y los diácidos succínicos se utilizan como inhibidores de la corrosión o están presentes en los paquetes multifuncionales de aditivos. Una vez formadas, estas sales son insolubles en los carburantes diésel de bajo contenido en azufre, y como existen en la forma de partículas finas, pasan a través de los filtros de gasóleo y se depositan en el interior de los inyectores. En esta publicación, se describe el desarrollo de un ensayo de motor y permite reproducir los depósitos. La publicación insiste sobre el hecho de que sólo los diácidos generan depósitos, a diferencia de los monoácidos carboxílicos o de los ésteres neutros de los ácidos orgánicos.

- 20 En la publicación SAE International, 2010-01-2250, Deposit Control in Modern Diesel Fuel Injection System, los autores, R. Caprotti, N. Bhatti y G. Balfour, estudian también el mismo tipo de depósitos internos en los inyectores y afirman que la aparición de depósitos no está ligada específicamente a un tipo de carburante (B0 o que contiene EMAG(Bx)) ni a un tipo de vehículos (vehículos ligeros o camiones) equipados con motorizaciones modernas (conducto o rail común). Ellos demuestran el funcionamiento de un nuevo reductor/dispersante de depósitos, eficaz sobre todos los tipos de depósitos (coquización y lacado).

Los depósitos debidos al fenómeno de lacado son insolubles en los carburantes diésel con bajo contenido en azufre y en los carburantes biodiésel. Estos depósitos existen bajo la forma de partículas finas y pueden pasar a través de los filtros de gasóleo y depositarse en el interior de los inyectores.

- 30 La acumulación de los depósitos de tipo lacado tales como los descritos anteriormente puede arrastrar los siguientes inconvenientes:

- una ralentización de la respuesta del inyector de carburante,
- el collage de las piezas internas, que pueden arrastrar a una pérdida de control del tiempo de inyección, así como de la cantidad de carburante suministrada por inyección,
- una pérdida de maniobrabilidad del vehículo,
- 35 - variaciones de potencia,
- un aumento del consumo de carburante,
- un aumento de los contaminantes,
- una perturbación de la combustión, puesto que la cantidad de carburante inyectado no será la prevista teóricamente, y el perfil de inyección será diferente,

- 40 - un ralenti inestable del vehículo,
- un aumento del ruido producido por el motor,
  - una disminución de la calidad de la combustión a largo plazo,
  - una disminución de la calidad de la pulverización.

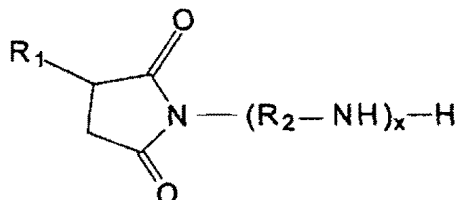
- 45 En el caso en que hubiera un fuerte depósito de tipo lacado, el vehículo podría tener grandes dificultades para arrancar, incluso no arrancar en absoluto, porque la aguja que permite la inyección estaría bloqueada.

La presente invención permite superar los inconvenientes indicados anteriormente.

La presente invención da a conocer composiciones de aditivos susceptibles de mejorar de manera tangible la resistencia al lacado de los carburantes diésel y biodiésel de calidad superior, es decir, con aditivos que tienen al menos 50 ppm en masa de reductor o reductores/dispersante o dispersantes de depósitos.

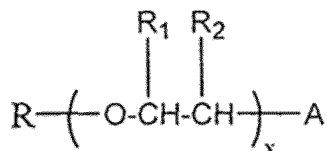
El reductor o los reductores/dispersantes de depósitos utilizados en los carburantes de calidad superior en general se seleccionan entre:

- o las aminas sustituidas tales como N-poliisobuteno-amina R1-NH<sub>2</sub>, N-poliisobutenetilenodiamina R1-NH-R2-NH<sub>2</sub>,
- o o también los poliisobutenosuccinimidas de la fórmula



5 donde R representa un grupo poliisobuteno de masa molecular comprendida entre 140 y 5000 y preferiblemente entre 500 y 2000 o preferiblemente entre 750 y 1250; o sus equivalentes estructurales bissuccinimidas, succinámicos, succinamidas, y en donde R2 representa al menos uno de los siguientes segmentos -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH-CH(CH<sub>3</sub>)- y x un número entero entre 1 y 6.

- 10
- o las polietilenaminas son particularmente eficaces. Ellas están descritas por ejemplo en detalle en la referencia "Ethylene Amines" Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk and Othmer, Vol. 5, pp. 898-905, Interscience Publishers, Nueva York (1950).
  - o las polieteraminas de la fórmula:



15 donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; R1 y R2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, una cadena alquílica de 1 a 6 átomos de carbono o -O-CHR1-CHR2-; A es una amina o N-alquilamina con 1 a 20 átomos de carbono en la cadena alquílica, una N,N-dialquilamina que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo alquilo, o una poliamina con 2 a 12 átomos de nitrógeno y de 2 a 40 átomos de carbono y x varía de 5 a 30.

20 Dichas polieteraminas están comercializadas, por ejemplo, por las empresas BASF, Hunstman o Chevron.

- o los productos de reacción entre un fenol sustituido con una cadena hidrocarbonada, un aldehído y una amina o poliamina o el amoníaco. El grupo alquilo del fenol alquilado puede estar compuesto de 10 a 110 átomos de carbono. Este grupo alquilo se puede obtener por polimerización de un monómero olefínico que contiene de 1 a 10 átomos de carbono (etileno; propileno; 1-buteno, isobutileno y 1-deceno). Las poliolefinas particularmente utilizadas son el poliisobuteno y/o el polipropileno. Las poliolefinas tienen en general una masa molecular media Mw comprendida entre 140 y 5000 y preferiblemente entre 500 y 2000 o preferiblemente entre 750 y 1250.

Los alquilfenoles se pueden preparar por reacción de alquilación entre un fenol y una olefina o una poliolefina tal como poliisobutileno o polipropileno.

30 El aldehído utilizado puede contener de 1 a 10 átomos de carbono, generalmente formaldehído o paraformaldehído.

35 La amina utilizada puede ser una amina o una poliamina incluyendo las alcanol-aminas que tiene uno o varios grupos hidroxí. Las aminas utilizadas se seleccionan en general entre etanolamina, dietanolaminas, metilamina, dimetilamina, etilendiamina, dimetilaminopropilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y/o 2-(2-aminoetilamino)-etanol. Este dispersante se puede preparar por una reacción de Mannich haciendo reaccionar un alquilfenol, un aldehído y una amina como se describe en la patente US 5 697 988.

- o los otros dispersantes, tales como:
  - o los dispersantes carboxílicos como los descritos en el documento US 3,219,666;
  - o los dispersantes aminados derivados de la reacción entre los alifáticos halogenados de alto peso molecular con aminas o poliaminas, preferiblemente las polialquilenpoliaminas, descritas por ejemplo en el documento US 3 565 804;

- o los dispersantes poliméricos obtenidos por polimerización de alquilacrilatos o alquilmetacrilatos (cadenas alquílicas de C8 a C30), de los aminoalquilacrilatos o acrilamidas y de los acrilatos sustituidos con grupos poli-(oxietileno). Ejemplos de dispersantes poliméricos están descritos por ejemplo en los documentos US 3 329 658 y US 3 702 300;
- 5 o los dispersantes que contienen al menos un grupo aminotriazol tales como los descritos por ejemplo en el documento US2009/0282731 derivados de la reacción de un ácido o anhídrido dicarboxílico sustituido con un hidrocarbilo y de un compuesto de amina o sal de tipo (amino)guanidina;
- o los oligómeros de PIBSA y/o de DDSA y de monohidrato de hidrazina, tales como los descritos en el documento EP 1 887 074;
- 10 o los oligómeros de naftol etoxilado y de PIBSA, tales como los descritos en el documento EP 1 884 556;
- o los derivados ésteres, amidas o imidas cuaternizadas de PIBSA, tales como los descritos en el documento WO2010/132259;
- o las mezclas de bases de Mannich, por ejemplo, dodecil-fenol/etilendiamina/formaldehído y de PIBSI, tales como las descritas en los documentos WO2010/097624 y WO 2009/040582;
- 15 o los terpolímeros cuaternizados de etileno, de éster o ésteres de alcenilo o alcenilos y de monómero o monómeros con al menos una insaturación etilénica y que contienen un nitrógeno terciario, al menos parcialmente cuaternizado, tales como los descritos en el documento WO2011/134923.

La presente invención se refiere al uso de composiciones de aditivos, tal como se describe en la reivindicación 1, para mejorar la resistencia al lacado de los carburantes diésel y biodiésel de calidad superior, comprendiendo dichas composiciones al menos un antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) a/ y al menos un pasivante de metales b/.

Las composiciones de aditivos para carburantes, especialmente de tipo gasóleo o biogasóleo, utilizadas en la invención que mejoran la resistencia al lacado comprenden:

- al menos un antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) a/ y
- 25 • al menos un pasivante de metales b/.

tales como los descritos en la reivindicación 1.

La mejora de la resistencia al lacado aportada por las composiciones de aditivos de la presente invención es totalmente diferente de la mejora de la resistencia a la oxidación de los biodiésel tal como se describe por ejemplo en los documentos EP 2 087 074, EP 2 132 285 o EP 2 173 838. En efecto, el fenómeno de oxidación descrito en estos documentos se produce por la acción especialmente de la luz y del aire. Ahora bien, los depósitos debidos al fenómeno de lacado se producen en el interior mismo del motor, a nivel del inyector, es decir en un ambiente protegido de la luz. Además, como se ha indicado antes, el fenómeno de lacado induce la aparición de depósitos que aparecen específicamente a nivel de los inyectores y que resultan especialmente de la reacción química de un modificador de fricción ácido y de un reductor/dispersante de depósitos, que forma especialmente sales.

35 El documento US 2010/0293844 A1 divulga el uso de composiciones de aditivos para mejorar la resistencia al lacado de carburantes diésel y biodiésel que comprenden al menos 50 ppm m/m de reductor o reductores/dispersante o dispersantes de depósitos, comprendiendo dichas composiciones al menos un antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) y siendo al menos un pasivante de metales una amina sustituida con grupos triazol.

40 El agente o los agentes antioxidantes a/ de tipo fenol con impedimento estérico se seleccionan entre las moléculas que comprenden al menos un grupo fenol con impedimento estérico (alquilfenoles), tales como

di-t-butil-2,6 metil-4-fenol (BHT), t-butil hidroquinona (TBHQ), 2,6 y 2,4 di-t-butil fenol, 2,4-dimetil-6-t-butil fenol, pirogalol, tocoferol, 4,4'-metileno bis(2,6-di-t-butil fenol) (N° CAS 118-82-1), solos o en mezcla.

45 Los agentes antioxidantes de tipo fenol con impedimento estérico a/ preferidos comprenden una o varias de las siguientes moléculas que comprenden al menos un grupo fenol con impedimento estérico, solas o en mezcla: di-t-butil-2,6 metil 4-fenol (BHT), t-butil hidroquinona (TBHQ), 2,6 o 2,4 di-t-butil fenol, 2,4-dimetil-6-t-butil fenol solos o en mezcla.

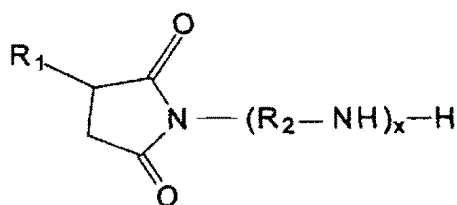
50 El pasivante o los pasivantes de metales b/ se seleccionan entre las aminas sustituidas con grupos triazol (benzotriazol, tolulitriazol, ...) tales como N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0), N,N'-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3), N,N-bis(heptil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(nonil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(decil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-

- metanamina, N,N-bis(undecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(dodecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, los 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles; 2-alquilditiobenzotiazoles; 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil)benzotiazoles; 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazoles tales como 2,5-bis(terc-octilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-nonilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-decilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-undecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-dodecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-tridecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-tetradecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-pentadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-hexadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-heptadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-octadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-nonadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-eicosilditio)-1,3,4-tiadiazol; los 2,5-bis(N,N-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles; los 2-alquilditio-5-mercapto-tiadiazoles; solos o en mezcla.
- 5
- 10 El pasivante o los pasivantes de metales b/ preferidos se seleccionan de la N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0) y/o la N,N'-bis-(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3), solas o en mezcla con otros pasivantes de metales conocidos y habitualmente encontrados en los motores en particular los pasivantes de cobre, de zinc.
- Preferiblemente, las composiciones de aditivos según la invención comprenden:
- 15 a/ al menos un antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol), que contiene uno o varios alquilfenoles seleccionados entre di-t-butil-2,6 metil-4-fenol (BHT), t-butil hidroquinona (TBHQ), 2,6 o 2,4 di-t-butil fenol, 2,4-dimetil-6-t-butil fenol, solos o en mezcla,
- b/ al menos un pasivante de metales, que comprende preferiblemente la N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0) y/o la N,N'-bis-(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3), solas o en mezcla con otros pasivantes de metales.
- 20 Según un modo de realización de la invención, las composiciones de aditivos comprenden una relación en masa de pasivante/antioxidante que va de 1/10 a 2, preferiblemente que va de 1/6 a 1, ventajosamente de 1/5 a 1/2.
- Según un modo de realización, las composiciones de aditivos utilizadas en la invención comprenden di-t-butil-2,6 metil 4-fenol (BHT) y N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0).
- 25 Según un modo de realización de la invención, las composiciones de aditivos utilizadas comprenden t-butil hidroquinona (TBHQ) y N,N-bis(2-etilhexil)1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0).
- Según un modo de realización de la invención, las composiciones de aditivos utilizadas comprenden di-t-butil-2,6 metil 4-fenol (BHT) y N,N'-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3).
- 30 Según un modo de realización de la invención, las composiciones de aditivos comprenden t-butil hidroquinona (TBHQ) y N,N'-bis-(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3).
- Además de los componentes a/ y b/ mencionados antes, las composiciones de aditivos según la invención pueden contener también otros aditivos de diferente naturaleza química y/o de funcionalidad diferente.
- Entre estos otros aditivos diferentes de los antioxidantes a/ y de los pasivantes b/, las composiciones según la invención pueden contener, de manera no exhaustiva;
- 35
- al menos un aditivo de resistencia al frío,
  - al menos un trazador o marcador,
  - al menos un agente perfumante y/o enmascarador del olor y/o reodorante,
  - al menos un agente biocida,
  - al menos un agente desactivador metálico,
- 40
- uno o varios reductores/dispersantes de depósitos.
- Según un modo de realización, las composiciones de aditivos según la invención comprenden:
- al menos un agente antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol),
  - al menos un pasivante de metales, y
  - al menos un reductor/dispersante de depósitos clásico.
- 45 Según un modo de realización de la invención, las composiciones de aditivos comprenden:

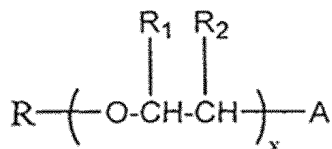
- de 1 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 30 % en peso de al menos un agente antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico a/
- de 1 a 25 % en peso, preferiblemente de 2 a 15 % en peso de al menos un pasivante de metales,
- al menos un reductor/dispersante de depósitos clásico, preferiblemente en una cantidad que va hasta 80 % en peso, más preferiblemente que va de 30 a 70 % en peso.

Los ejemplos de reductores/dispersantes de depósitos utilizados convencionalmente en los carburantes diésel o biodiésel se han indicado anteriormente. Se pueden citar especialmente:

- o las aminas sustituidas, tal como la N-poliisobuteno-amina R1-NH<sub>2</sub>, la N-poliisobutenetilenodiamina R1-NH-R2-NH<sub>2</sub>,
- o las poliisobutenosuccinimidias de la fórmula



- o las polietilenaminas,
- o las polieteraminas de la fórmula:



- o los dispersantes carboxílicos tales como los descritos en el documento US 3,219,666;
- o los dispersantes aminados derivados de la reacción entre alifáticos halogenados de alto peso molecular con aminas o poliaminas preferiblemente polialquilen-poliaminas, descritas por ejemplo en el documento US 3 565 804;
- o los dispersantes poliméricos obtenidos por polimerización de alquilacrilatos o alquilmetacrilatos (cadenas alquílicas de C8 a C30), de los aminoalquilacrilatos o acrilamidas y de los acrilatos sustituidos con grupos poli-(oxietileno). Ejemplos de dispersantes poliméricos están descritos por ejemplo en los documentos US 3 329 658 y US 3 702 300;
- o los dispersantes que contienen al menos un grupo aminotriazol tales como los descritos por ejemplo en el documento US2009/0282731 derivados de la reacción de un ácido o anhídrido dicarboxílico sustituido con un hidrocarbilo y de un compuesto de amina o sal de tipo (amino)guanidina,
- o los oligómeros de PIBSA y/o de DDSA y de monohidrato de hidrazina, tales como los descritos en el documento EP 1 887 074;
- o los oligómeros de naftol etoxilados y de PIBSA, tales como los descritos en el documento EP 1 884 556;
- o los derivados ésteres, amidas o imidas cuaternizados de PIBSA, tales como los descritos en el documento WO2010/132259;

- o las mezclas de bases de Mannich, por ejemplo, dodecifenol/etilendiamina/formaldehído y de PIBSI, tales como los descritos en los documentos WO2010/097624 y WO 2009/040582;
- o los terpolímeros cuaternizados de etileno, de éster o ésteres de alcenilo o alcenilos y de monómero o monómeros con al menos una insaturación etilénica y que contienen un nitrógeno terciario, al menos parcialmente cuaternizado, tales como los descritos en el documento WO2011/134923.

Según un modo de realización de la invención, los reductores/dispersantes de depósitos se seleccionan entre PIBSI (poliisobutenosuccimida) y EDTA/DDSA (ácido etilendiaminotetraacético/anhídrido dodecenilsuccínico).

Dependiendo de la naturaleza y la miscibilidad de los constituyentes a/ y b/ de la composición de aditivos según la invención y de los otros aditivos eventuales con el carburante diésel o biodiésel, la composición de aditivos también puede contener uno o varios disolventes orgánicos hidrocarbonados y eventualmente al menos un agente compatibilizante o codisolvente.

Preferiblemente, la composición de aditivos comprende además al menos un disolvente orgánico hidrocarbonado y/o al menos un agente compatibilizante o codisolvente.

El aditivo o aditivos de resistencia al frío se pueden seleccionar entre los aditivos que mejoran el punto de vertido (punto de fluidez), los aditivos que mejoran la temperatura límite de filtrabilidad (TLF), los aditivos que mejoran el punto de turbidez (punto de nube) y/o los aditivos anti-sedimentación y/o dispersantes de parafinas.

A modo de ejemplos de aditivos que mejoran el punto de vertido y la filtrabilidad (CFI), se pueden citar los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA) y/o los copolímeros de etileno y de propionato de vinilo (EVP).

A modo de ejemplos de aditivos que mejoran la TLF, se pueden citar los aditivos multifuncionales de operabilidad en frío seleccionados especialmente en el grupo constituido por los polímeros a base de olefina y de nitrato de alqueno tales como los descritos en el documento EP 573 490.

Como ejemplos de aditivos que mejoran el punto de turbidez, se pueden citar de manera no limitativa los compuestos seleccionados en el grupo constituido por los terpolímeros de olefina de cadena larga/éster (met)acrílico/maleimida y los polímeros de ésteres de ácidos fumárico/maleico. Ejemplos de tales aditivos se dan en los documentos EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP 1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291 367.

Como ejemplos de aditivos anti-sedimentación y/o dispersantes de parafinas, se pueden utilizar especialmente los aditivos anti-sedimentación (pero no limitativamente) seleccionados en el grupo constituido por los copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo amidificado por una poliamina, las alquenilsuccinimidas de poliamina, los derivados de ácido ftalámico y de amina grasa de doble cadena; las resinas de alquifenol/aldehído; ejemplos de tales aditivos se dan en los documentos EP 261 959, EP593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172; US 2005/0223631; US 5 998 530; WO 93/14178.

Preferiblemente, las composiciones de aditivos según la invención contienen al menos un aditivo de resistencia al frío seleccionado entre los copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA) y/o los terpolímeros de etileno/acetato de vinilo/versatato de vinilo (VEOVA) y/o los terpolímeros de etileno/acetato de vinilo/ésteres acrílicos (acrilato de 2-etilhexilo) como aditivo de resistencia al frío.

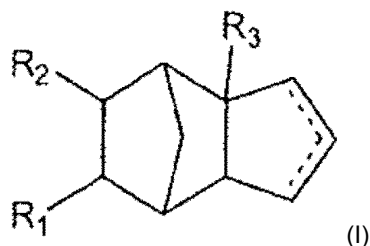
El agente o agentes eventuales perfumantes y/o enmascaradores del olor y/o reodorantes pueden ser seleccionados especialmente entre los ésteres alifáticos o cicloalifáticos siguientes:

- isobutirato de 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5(o 6)-ilo (CAS 67634-20-2)
- propionato de triciclodeceno (CAS 17511-60-3)
- acetato de cis 3 hexenilo (CAS 3681-71-8)
- etil-linalol (CAS 10339-55-6)
- acetato de prenilo (CAS 1191-16-8)
- miristato de etilo (CAS 124-06-1)
- acetato de para terc butil ciclo hexilo (CAS 32210-23-4)
- acetato de butilo (CAS 123-86-4)
- acetato de 4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro- (CAS 5413- 60-5)
- caprato de etilo (CAS 10-38-3)



El agente o los agentes eventuales perfumantes y/o enmascaradores del olor y/o reodorantes se pueden seleccionar entre:

- \* los compuestos tricíclicos orgánicos descritos en el documento en EP 1.591.514 que son compuestos tricíclicos orgánicos de la siguiente fórmula (I)



en la que el ciclo ciclopentano es saturado o insaturado, y R1, R2, R3, idénticos o diferentes, se seleccionan entre el hidrógeno y los radicales hidrocarbonados que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono y contienen eventualmente uno o varios heteroátomos, así como

- \* los aldehídos alifáticos o aromáticos, tales como la vainillina,
  - 10 \* los ésteres alifáticos o aromáticos tales como el acetato de bencilo,
  - \* los alcoholes, tales como el linalol, los alcoholes feniletílicos,
  - \* las cetonas, tales como el alcanfor cristalizado, el etil-maltol,
  - \* los aceites esenciales, tales como el aceite esencial derivado de cítricos,
- solos o en mezclas.

- 15 De manera ventajosa, se prefiere utilizar como agente perfumante, enmascarador del olor o reodorante, una combinación de al menos un compuesto orgánico tricíclico y al menos un aldehído, un éster, un hidróxido, una cetona, un aceite esencial, tal como se ha definido anteriormente.

El agente o los agentes biocidas se pueden seleccionar entre:

- o las oxazolidinas: 3,3'-metilen-bis [5-metiloxazolidina] (CAS: 66204-44- 2);
- 20 o las mezclas (CAS No. 55965849) de los siguientes compuestos: 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona (CAS: 26172-55-4 y EINECS 247-500-7) y 2-metil-2H-isotiazol-3-ona (CAS N ° 2682-20-4 y EINECS 220-239-6);
- o las mezclas de isotiocianatos: metilen-bis(tiocianato) (CAS: 6317-18-6) y 2-(tiociano metiltio)benzotiazol (CAS: 21564-17-0);
- 25 o las sales de amonio cuaternario en la forma de cloruros obtenidas a partir de alquil-benceno de C12-C18 o de alquil-dimetil-benceno.

El desactivador o los desactivadores de metales o agentes quelantes se pueden seleccionar entre las aminas sustituidas por grupos N,N'-disalicilideno, tales como N,N'-disalicilideno 1,2-diaminopropano (MDA).

Algunos de los componentes de las composiciones según la invención pueden tener varias funcionalidades, típicamente marcador y agente perfumante: un componente puede ser a la vez marcador y agente perfumante.

- 30 Además de los componentes descritos anteriormente (aditivos según la invención a/ y b/, otros aditivos tales como los definidos anteriormente, disolventes, co-disolventes), las composiciones de aditivos para carburantes según la invención pueden contener otros aditivos tales como los impuestos por las reglamentaciones (marcadores, desemulsionantes, aditivos anti-estáticos o mejoradores de conductividad, aditivos lubricantes, agentes anti-desgaste y/o modificadores de fricción, aditivos que mejoran la combustión y especialmente los aditivos que mejoran el cetano), aditivos anti-espuma ...
- 35

La invención se refiere al uso de al menos una composición de aditivos según la invención incorporada en un carburante de tipo diésel o biodiésel de calidad superior para mejorar la resistencia al lacado, es decir, el ensuciamiento sobre la cabeza y/o sobre el cuerpo de las agujas del sistema de inyección del carburante, pero también en todo el sistema de mando de la elevación de las agujas (válvulas) del sistema de inyección, especialmente para los motores provistos de los sistemas de inyección de carburante de tipo Euro 4 a Euro 6.

40

El procedimiento de mejora de la resistencia al lacado permite evitar y/o reducir y/o retardar:

- una ralentización de la respuesta del inyector de carburante,
  - el collage de las piezas internas, lo que puede arrastrar a una pérdida de control del tiempo de inyección, así como de la cantidad de carburante suministrada por inyección,
  - una pérdida de maniobrabilidad del vehículo,
- 5
- variaciones de potencia,
  - un aumento del consumo de carburante,
  - un aumento de los contaminantes
- una perturbación de la combustión, puesto que la cantidad de carburante inyectado no será la prevista teóricamente, y el perfil de inyección será diferente,
- 10
- un ralenti inestable del vehículo,
  - un aumento del ruido producido por el motor,
  - una disminución de la calidad de la combustión a largo plazo,
  - una disminución de la calidad de la pulverización.
- 15
- Otro objeto de la invención se refiere a carburantes diésel o biodiésel, tales como los descritos en la reivindicación 6, de calidad superior y de mejor resistencia al lacado, con aditivos que tienen al menos 50 ppm m/m de reductor o reductores/dispersantes de depósitos y al menos una composición que comprende al menos un agente antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) a/ y al menos un pasivante de metales b/ seleccionado entre las aminas sustituidas con grupos triazol.
- 20
- La concentración de aditivos a/ y b/, respectivamente en el carburante final con aditivos está comprendida entre 2 y 200 ppm m/m y ventajosamente entre 10 y 50 ppm m/m, es decir, ppm en masa con respecto a la masa total del carburante al que se ha añadido el aditivo.
- Preferiblemente, la composición de carburante líquido de tipo (bio)diésel según la invención comprende de 100 a 2000 ppm m/m y ventajosamente de 500 a 1500 ppm m/m de la composición o composiciones de aditivos según la invención tales como las que se han definido anteriormente.
- 25
- Según un modo de realización de la invención, el carburante diésel o biodiésel según la invención comprende:
- de 2 a 200 ppm m/m, preferiblemente de 10 a 100 ppm m/m, más preferiblemente de 30 a 80 ppm m/m, ventajosamente de 10 a 50 ppm m/m, de agente antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico a/, y
  - de 2 a 200 ppm m/m, preferiblemente de 5 a 50 ppm m/m, ventajosamente de 10 a 50 ppm m/m, de pasivante de metales b/ seleccionado entre las aminas sustituidas con grupos triazol, y
- 30
- al menos 50 ppm m/m, preferiblemente de 50 a 1000 ppm m/m, ventajosamente de 50 a 500 ppm m/m, idealmente de 50 a 250 ppm m/m de al menos un reductor/dispersante de depósitos clásico.
- Los expertos en la técnica adaptarán fácilmente las tasas de adición de aditivos de la composición o composiciones según la invención en función de la concentración de aditivos a/ y b/, que pueden depender por ejemplo de la viscosidad de los aditivos a/ y b/, de la de los otros aditivos eventuales; en el caso en que la composición de aditivos según la invención contiene disolventes, codisolventes, de la solubilidad de los aditivos en estos disolventes.
- 35
- Los otros aditivos eventuales se incorporan en general en cantidades que varían de 50 a 1500 ppm m/m, es decir, ppm en masa con respecto a la masa total del carburante al que se han añadido los aditivos.
- 40
- Por carburantes diésel o biodiésel se entienden las mezclas a base de hidrocarburos líquidos que tienen temperaturas de destilación comprendidas entre 140 y 380 °C, preferiblemente entre 180 y 360 °C; estas mezclas proceden en general de cortes de tipos destilados medios, procedentes de refinerías y/o de agrocarburantes y/o de biocarburantes y/o de biomasa y/o de carburantes de síntesis, y especialmente de cortes ricos en parafinas y en isoparafinas, con una proporción de naftenos, o incluso de moléculas aromáticas tales como las contenidas en los gasóleos derivados de la pirólisis de la biomasa, que responden preferiblemente a las especificaciones locales de los carburantes diésel, por ejemplo la norma EN 590 en la Unión Europea.
- 45
- Los carburantes (bio)diésel con aditivos que tienen al menos una composición de aditivos que mejora el lacado según la invención se pueden preparar por dopaje de la mezcla hidrocarbonada de la composición o de las composiciones de aditivos según la invención y del aditivo o de los aditivos eventuales en una o varias etapas, en general a temperatura ambiente. Sin apartarse del marco de la invención mezclando por separado los componentes

de la composición de aditivos según la invención (aditivos a/ y b/), eventualmente los otros aditivos, el disolvente o disolventes y/o el codisolvente o codisolventes), con el carburante biodiésel.

5 Los inventores han desarrollado también un nuevo método fiable y robusto para evaluar la sensibilidad de los carburantes (bio)gasóleo, en particular los de calidad superior, al lacado. Este método, a diferencia de los métodos descritos en las publicaciones citadas anteriormente, no es un método de laboratorio, pero se basa en ensayos reales de motores y por lo tanto tiene un interés técnico y permite cuantificar la eficacia de los aditivos o de las composiciones de aditivos contra el lacado. El método de medida del lacado desarrollado por los inventores se detalla a continuación:

10 El motor utilizado es un motor de cuatro cilindros y 16 válvulas diésel de inyección a alta presión en conducto común (Common Rail) de una cilindrada de 1500 cm<sup>3</sup> y una potencia de 80 CV: la regulación de la presión de inyección del carburante tiene lugar en la parte de alta presión de la bomba.

El punto de potencia es de 40 h a 4000 rev/min; la posición del inyector en la cámara se ha bajado 1 mm con respecto a su posición nominal, lo que por una parte favorece el desprendimiento de la energía térmica de la combustión, y por otra parte acerca el inyector de la cámara de combustión.

15 - El caudal de carburante inyectado se ajusta de tal modo que se obtenga una temperatura de escape de 750 °C al comienzo del ensayo.

- El avance de la inyección se ha aumentado en 1,5° de giro del cigüeñal con respecto al ajuste nominal (se pasa de + 12,5° a + 14° de giro del cigüeñal) siempre con el objetivo de aumentar las tensiones térmicas que sufre la boquilla del inyector.

20 - Finalmente, para aumentar las tensiones experimentadas por el carburante, la presión de inyección se aumenta a 10 MPa con respecto a la presión nominal (es decir, paso de 140 MPa a 150 MPa) y la temperatura se regula a 65 °C en la entrada de la bomba de alta presión.

25 La tecnología utilizada para los inyectores necesita un retorno de carburante elevado, lo que favorece la degradación del carburante, ya que puede ser sometido a varios ciclos en la bomba de alta presión y el conducto común antes de ser inyectado en la cámara de combustión.

Expresión de los resultados:

Para asegurar la validez del resultado, se controlan diferentes parámetros durante el ensayo: potencia, par y consumo de carburante que indican si el inyector se ensucia o si su funcionamiento se deteriora por la formación de depósitos ya que el punto de funcionamiento es el mismo a lo largo del ensayo.

30 Las temperaturas características de los diferentes fluidos (líquido de refrigeración, carburante, aceite) permiten controlar la validez de los ensayos. El carburante se regula a 65 °C en la entrada de la bomba, el líquido de refrigeración se regula a 90 °C en la salida del motor.

Los valores de humos permiten controlar la calibración de la combustión en el comienzo del ensayo (valor objetivo de 3FSN) y asegurar que es repetible de un ensayo a otro.

35 Los inyectores se desmontan al final del ensayo para visualizar y evaluar los depósitos formados a lo largo de las agujas. El procedimiento de evaluación de las agujas separadas es el siguiente:

La escala de las puntuaciones varía de -2,5 (caso de un depósito importante) a 10 (caso de una aguja nueva sin ningún depósito). La puntuación final es una media ponderada de las puntuaciones sobre todas las superficies evaluadas de la aguja.

40 Superficie total: parte de cilindro (que sigue directamente a la parte cónica) + parte cónica: 100 %

Ponderación de superficie de la parte de cilindro (que sigue directamente a la parte cónica): 68 %

Ponderación de superficie de la parte cónica: 32 %

45 Véase la figura 1 adjunta, que muestra la parte de cilindro y la parte cónica que son evaluadas (los % indicados corresponden a un cuarto de la superficie de las agujas: así, la ponderación de superficie global es por lo tanto 17\*4 = 68 %)

Se ha determinado el umbral de rendimiento producido en relación con este procedimiento de evaluación: Resultado <4 = malo, resultado > 4 = satisfactorio

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla.

**Ejemplos**

Se utiliza el método de evaluación del lacado descrito anteriormente para diferentes composiciones de carburantes B0 o B7 que responden a la norma EN 590 con aditivos o no, con uno o varios aditivos petroleros

5 El detalle de cada composición de carburante ensayada se indica en la tabla 1 que sigue, así como la puntuación global de la resistencia al lacado. En la tabla 2 se detallan las naturalezas químicas de los aditivos de la tabla 1.

Los carburantes B0 (sin EMHV) y B7 # 1 y B7 # 2 son carburantes diésel estándar, que responden a la norma EN 590 y tienen un contenido de azufre inferior o igual a 10 ppm.

Salvo indicación contraria, las cantidades indicadas de los aditivos se expresan en ppm m/m: masa de aditivo en ppm en masa por la masa total de carburante con aditivos.

10 Tabla 1

| Nº de Ejemplo                    | A   | B    | C       | D       | G       | E       |
|----------------------------------|-----|------|---------|---------|---------|---------|
| Tipo de carburante               | B0  | B7#1 | B7#1    | B7#1    | B7#1    | B7#1    |
| Reductor de depósitos 1          |     |      |         | 85 ppm  | 85 ppm  | 85 ppm  |
| Reductor de depósitos 2          |     |      | 165 ppm |         |         |         |
| Modificador de fricción          |     |      | 200 ppm | 200 ppm | 200 ppm | 200 ppm |
| Compatibilizante (co-disolvente) |     |      | 70 ppm  | 180 ppm | 180 ppm | 70 ppm  |
| Disolvente aromático             |     |      |         |         |         | 110 ppm |
| Pasivante 1                      |     |      |         | 30 ppm  | 30 ppm  |         |
| Antioxidante 3                   |     |      |         | 100 ppm | 100 ppm |         |
| Antioxidante 4                   |     |      |         |         |         | 30 ppm  |
| Puntuación del lacado            | 6,2 | 7,0  | 2,8     | -2,5    | -2,5    | 0,7     |

Tabla 1 (continuación)

| Nº de Ejemplo                    | F       | H       | I       | J       | K       | L       |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Carburante                       | B7#2    | B7#2    | B7#2    | B7#2    | B7#1    | B7#1    |
| Reductor de depósitos 1          | 165 ppm | 165 ppm | 165 ppm | 165 ppm | 85 ppm  | 85 ppm  |
| Modificador de fricción          |         |         |         |         | 200 ppm | 200 ppm |
| Compatibilizante (co-disolvente) |         |         |         |         | 180 ppm | 70 ppm  |
| Disolvente aromático             |         |         |         |         |         | 110 ppm |
| Pasivante 1                      |         |         |         | 30 ppm  |         |         |
| Pasivante 2                      | 30 ppm  | 30 ppm  | 30 ppm  |         | 10 ppm  | 10 ppm  |
| Antioxidante 1                   |         | 70 ppm  | 70 ppm  | 70 ppm  | 40 ppm  |         |
| Antioxidante 2                   |         |         |         |         |         | 40 ppm  |
| Puntuación del lacado            | -1,0    | 6,0     | 4,4     | 4,9     | 6,4     | 7,9     |

Tabla 2

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Reductor de depósitos 1          | PIBSI (producto de reacción de un PIBSA de masa molecular media 1000 y de tetraetilenpentamina, relación molar 1:1) |
| Reductor de depósitos 2          | DETA/DDSA   |
| Modificador de fricción          | Acido linoleico (90 % min)  |
| Compatibilizante (co-disolvente) | Etil-2-hexanol  |
| Disolvente aromático             | Solvarex 10   |
| Pasivante 1                      | Triazol CAS: 91273-04-0   |
| Pasivante 2                      | Benzotriazol CAS: 80584-90-3  |
| Antioxidante 1                   | Terc-butil hidroquinona (TBHQ)  |
| Antioxidante 2                   | Butil hidroxitolueno (BHT)  |

## ES 2 644 575 T3

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Reductor de depósitos 1 | PIBSI (producto de reacción de un PIBSA de masa molecular media 1000 y de tetraetilenpentamina, relación molar 1:1) |
| Antioxidante 3          | Mezcla de 3,6,9-triazaundecano-1,11-diamina + N,N'-disalicilideno-1,2-diaminopropano (DMA) comercializado por BASF  |
| Antioxidante 4          | Mezcla de alquilaminas y de aminas con impedimento estérico   |

Los carburantes H a L con aditivos que tienen una composición de aditivos según la invención presentan una resistencia al lacado buena, incluso excelente, a diferencia de los carburantes comparativos con aditivos C a G.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de composiciones de aditivos para mejorar la resistencia al lacado de los carburantes diésel y biodiésel que comprenden al menos 50 ppm m/m de reductor o reductores/dispersante o dispersantes de depósitos, comprendiendo dichas composiciones al menos un antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) a/ seleccionado entre di-t-butil-2,6 metil-4 fenol (BHT), t butil hidroquinona (TBHQ), 2,6 y 2,4 di-t-butil fenol, 2,4-dimetil-6-t-butil fenol, pirogalol, tocoferol, 4,4'-metileno bis(2,6-di-t-butil fenol) (Nº CAS 118-82-1) solos o en mezcla y al menos un pasivante de metales b/ seleccionado entre las aminas sustituidas con grupos triazol, los bencimidazoles, los 2-alquilditiobencimidazoles; los 2-alquilditiobenzotiazoles; los 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil)benzotiazoles; los 2,5-bis(alquil-ditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, solos o en mezcla, siendo seleccionadas dichas aminas sustituidas con grupos triazol entre N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0), N,N'-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3), N,N-bis(heptil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(nonil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(decil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(undecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(dodecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina.
2. El uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el antioxidante o los antioxidantes de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) a/ se seleccionan entre di-t-butil-2,6 metil-4 fenol (BHT), t butil hidroquinona (TBHQ), 2,6 y 2,4 di-t-butil fenol, 2,4-dimetil-6-t-butil fenol, solos o en mezcla.
3. El uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el pasivante o los pasivantes de metales se seleccionan entre N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0), N,N'-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3), N,N-bis(heptil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(nonil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(decil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(undecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(dodecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, solos o en mezcla.
4. El uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las composiciones de aditivos contienen además uno o varios de otros aditivos seleccionados entre
- al menos un aditivo de resistencia al frío,
  - al menos un trazador o marcador,
  - al menos un agente perfumante y/o enmascarador del olor y/o reodorante,
  - al menos un agente biocida,
  - al menos un agente desactivador metálico,
  - uno o varios reductores/dispersantes de depósitos.
5. El uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las composiciones de aditivos contienen además un disolvente y eventualmente un codisolvente.
6. Carburantes diésel o biodiésel con mejor resistencia al lacado, con aditivos que tienen al menos 50 ppm m/m de reductor o reductores/dispersante o dispersantes de depósitos y al menos una composición que comprende al menos un agente antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) a/ seleccionado entre di-t-butil-2,6 metil-4 fenol (BHT), t butil hidroquinona (TBHQ), 2,6 y 2,4 di-t-butil fenol, 2,4-dimetil-6-t-butil fenol, pirogalol, tocoferol, 4,4'-metileno bis(2,6-di-t-butil fenol) (Nº CAS 118-82-1) solos o en mezcla y al menos un pasivante de metales b/ seleccionado entre las aminas sustituidas con grupos triazol, los bencimidazoles, los 2-alquilditiobencimidazoles; los 2-alquilditiobenzotiazoles; los 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil)benzotiazoles; los 2,5-bis(alquil-ditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, solos o en mezcla, presentando dichos carburantes una concentración de aditivos a/ y b/, respectivamente comprendida entre 2 y 200 ppm m/m, siendo seleccionadas dichas aminas sustituidas con grupos triazol entre N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0), N,N'-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3), N,N-bis(heptil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(nonil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(decil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(undecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(dodecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina.
7. Carburantes diésel o biodiésel según la reivindicación 6, caracterizados porque su concentración en aditivos a/ y b/ respectivamente, está comprendida entre 10 y 50 ppm m/m.
8. Los carburantes diésel o biodiésel según la reivindicación 6 o 7, en los cuales el antioxidante o los antioxidantes de tipo fenol con impedimento estérico (alquilfenol) a/ se seleccionan entre di-t-butil-2,6 metil-4 fenol (BHT), t-butil hidroquinona (TBHQ), 2,6 y 2,4 di-t-butil fenol, 2,4-dimetil-6-t-butil fenol, solos o en mezcla.

- 5 9. Los carburantes diésel o biodiésel según una de las reivindicaciones 6 a 8, en los cuales el pasivante o los pasivantes de metales se seleccionan entre N,N-bis(2-etilhexil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina (CAS 91273-04-0), N,N'-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metil-amina (CAS 80584-90-3), N,N-bis(heptil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(nonil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(decil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(undecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(dodecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, solos o en mezcla.
10. Los carburantes diésel o biodiésel según una de las reivindicaciones 6 a 9, que comprenden además uno o varios de otros aditivos seleccionados entre
- al menos un aditivo de resistencia al frío,
  - al menos un trazador o marcador,
  - al menos un agente perfumante y/o enmascarador del olor y/o reodorante,
  - al menos un agente biocida,
  - al menos un agente desactivador metálico.
- 15 11. Los carburantes diésel o biodiésel según una de las reivindicaciones 6 a 10, que comprenden además un disolvente y eventualmente un codisolvente.

Figura 1

