

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 886**

51 Int. Cl.:

C10L 1/22 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 1/2387 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2011 PCT/GB2011/050196**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2011 WO11095819**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2011 E 11702697 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2531580**

54 Título: **Composiciones de combustible**

30 Prioridad:

05.02.2010 GB 201001920

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2018

73 Titular/es:

**INNOSPEC LIMITED (100.0%)
 Innospec Manufacturing Park Oil Sites Road
 Ellesmere PortCheshire CH65 4EY, GB**

72 Inventor/es:

**REID, JACQUELINE;
 BURGESS, VINCE y
 MULQUEEN, SIMON**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 655 886 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

Composiciones de combustible

5 La presente invención se refiere a composiciones de combustible y aditivos para las mismas tal como se define en y por las reivindicaciones adjuntas. En particular, la invención se refiere a aditivos para composiciones de combustible diesel, especialmente las adecuadas para uso en motores diesel modernos con sistemas de combustible a alta presión.

Debido a la demanda del consumidor y a la legislación, los motores diesel se han vuelto mucho más eficientes en términos de energía en los últimos años, muestran un rendimiento mejorado y han reducido las emisiones.

10 Estas mejoras en el rendimiento y las emisiones han sido logradas por mejoras en el proceso de combustión. Para lograr la atomización de combustible necesaria para esta combustión mejorada, se ha desarrollado un equipo de inyección de combustible que usa presiones de inyección más altas y diámetros reducidos de los orificios de las toberas de los inyectores de combustible. La presión de combustible en la tobera de inyección es ahora comúnmente superior a 1500 bares ($1,5 \times 10^8$ Pa). Para lograr estas presiones, el trabajo que se debe hacer con el combustible también aumenta la temperatura del combustible. Estas altas presiones y temperaturas pueden provocar la degradación del combustible.

15 Los motores diesel que tienen sistemas de combustible de alta presión pueden incluir, pero no se limitan a motores diesel de gran potencia y a motores diesel más pequeños de tipo turismos. Los motores diesel de gran potencia pueden incluir motores muy potentes tales como el diesel MTU serie 4000 que tiene 20 variantes de cilindro diseñadas principalmente para barcos y generación de energía con potencia de salida de hasta 4300 kW o motores tales como el Renault dXi 7 que tiene 6 cilindros y una potencia de salida de alrededor 240 kW. Un típico motor diesel para turismos es el Peugeot DW10 que tiene 4 cilindros y una potencia de salida de 100 kW o menos, dependiendo de la variante.

20 En todos los motores diesel relacionados con esta invención, una característica común es un sistema de combustible de alta presión. Típicamente se utilizan presiones superiores a 1350 bares ($1,35 \times 10^8$ Pa), pero a menudo pueden existir presiones de hasta 2000 bares (2×10^8 Pa) o más.

25 Dos ejemplos no limitativos de sistemas de combustible a alta presión de este tipo son: el sistema de inyección de conducto común, en el que el combustible se comprime utilizando una bomba de alta presión que lo suministra a las válvulas de inyección de combustible a través de un conducto común; y el sistema de inyección unitaria que integra la bomba de alta presión y la válvula de inyección de combustible en un solo conjunto, logrando las presiones de inyección más altas posibles que superan los 2000 bares (2×10^8 Pa). En ambos sistemas, al presurizar el combustible, el combustible se calienta, a menudo, a temperaturas de alrededor de 100°C o más.

30 En los sistemas de conducto común, el combustible se almacena a alta presión en el conducto acumulador central o acumuladores separados antes de ser entregado a los inyectores. A menudo, algo del combustible calentado se devuelve al lado de baja presión del sistema de combustible o se devuelve al depósito de combustible. En los sistemas de inyección unitaria, el combustible se comprime dentro del inyector con el fin de generar altas presiones de inyección. Esto a su vez aumenta la temperatura del combustible.

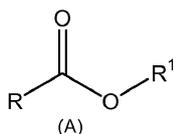
35 En ambos sistemas, el combustible está presente en el cuerpo del inyector antes de la inyección, donde se calienta adicionalmente debido al calor procedente de la cámara de combustión. La temperatura del combustible en la punta del inyector puede ser de hasta 250 - 350°C.

40 Por lo tanto, el combustible se somete a presiones de 1350 bares ($1,35 \times 10^8$ Pa) a más de 2000 bares (2×10^8 Pa) y temperaturas de alrededor de 100°C a 350°C antes de la inyección, a veces siendo recirculado al sistema combustible, aumentando así el tiempo durante el cual el combustible experimenta estas condiciones.

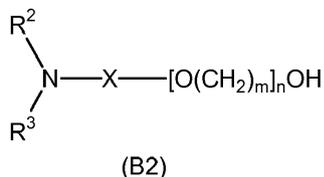
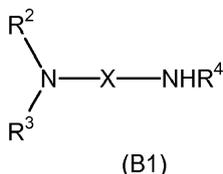
45 Un problema común con los motores diesel es el ensuciamiento del inyector, particularmente el cuerpo del inyector y la tobera del inyector. El ensuciamiento también puede producirse en el filtro de combustible. El ensuciamiento de la tobera del inyector se produce cuando la tobera se bloquea con depósitos del combustible diesel. El ensuciamiento de los filtros de combustible puede estar relacionado con la recirculación del combustible al depósito de combustible. Los depósitos aumentan con la degradación del combustible. Los depósitos pueden adoptar la forma de residuos carbonosos similares al coque o residuos pegajosos o similares a goma. Los combustibles diesel se vuelven más y más inestables cuanto más se calientan, especialmente si se calientan bajo presión. Por lo tanto, los motores diesel que tienen sistemas de combustible de alta presión pueden provocar degradación incrementada del combustible.

50 El problema del ensuciamiento de los inyectores puede producirse al utilizar cualquier tipo de combustible diesel. Sin embargo, algunos combustibles pueden ser particularmente propensos a provocar el ensuciamiento o el ensuciamiento puede producirse más rápidamente cuando se utilizan estos combustibles. Por ejemplo, se ha

- 5 encontrado que los combustibles que contienen biodiesel producen más fácilmente el ensuciamiento de los inyectores. Los combustibles diesel que contienen especies metálicas también pueden conducir a un aumento de los depósitos. Especies metálicas pueden agregarse deliberadamente a un combustible en composiciones aditivas o pueden estar presentes como especies contaminantes. La contaminación se produce si especies metálicas de sistemas de distribución de combustible, sistemas de distribución de vehículos, sistemas de combustible de vehículos, otros componentes metálicos y aceites lubricantes se disuelven o dispersan en el combustible.
- Los metales de transición, en particular, provocan depósitos incrementados, especialmente especies de cobre y zinc. Estos pueden estar presentes típicamente en niveles de unas pocas ppb (partes por billón) hasta 50 ppm, pero se cree que los niveles que pueden provocar problemas son de 0,1 a 50 ppm, por ejemplo de 0,1 a 10 ppm.
- 10 Cuando los inyectores se bloquean o se bloquean parcialmente, el suministro de combustible es menos eficiente y la mezcla del combustible con el aire es deficiente. Con el tiempo, esto provoca una pérdida de potencia del motor, un aumento de las emisiones de escape y una economía de combustible deficiente.
- A medida que se reduce el tamaño del orificio de la tobera del inyector, el impacto relativo de la acumulación de depósitos se vuelve más significativo. Mediante aritmética simple, una capa de depósito de 5 μm dentro de un orificio de 500 μm reduce el área de flujo en un 4%, mientras que la misma capa de depósito de 5 μm en un orificio de 200 μm reduce el área de flujo en un 9,8%.
- 15 En la actualidad, los detergentes que contienen nitrógeno se pueden agregar al combustible diesel para reducir la coquización. Detergentes típicos que contienen nitrógeno son los formados por la reacción de un derivado de ácido succínico sustituido con poliisobutileno con una polialquilen-poliamina. Sin embargo, los motores más nuevos, que incluyen boquillas de inyector más finas, son más sensibles y los combustibles diesel actuales pueden no ser adecuados para el uso con los nuevos motores que incorporan estos orificios de boquillas más pequeños.
- 20 El documento WO 2006/135881 describe sales de amonio cuaternario como aditivos para combustibles que reducen los depósitos en los motores de combustión interna.
- El autor de la presente invención ha desarrollado composiciones de combustible diesel que cuando se utilizan en motores diesel que tienen sistemas de combustible de alta presión proporcionan un rendimiento mejorado en comparación con las composiciones de combustible diesel de la técnica anterior.
- 25 Es ventajoso proporcionar una composición de combustible diesel que evite o reduzca la aparición de depósitos en un motor diesel. Se puede considerar que composiciones de combustible de este tipo realizan una función de "mantener limpio", es decir, prevenir o inhibir el ensuciamiento.
- 30 Sin embargo, también sería deseable proporcionar una composición de combustible diesel que ayudaría a limpiar depósitos que ya se han formado en un motor, en particular depósitos que se han formado en los inyectores. Una composición de combustible de este tipo que, cuando se quema en un motor diesel, elimina depósitos del mismo, efectuando así la "limpieza" de un motor ya sucio.
- 35 Al igual que con las propiedades de "mantener limpio", la "limpieza" de un motor sucio puede proporcionar ventajas significativas. Por ejemplo, una limpieza superior puede conducir a un aumento en la potencia y/o a un aumento en el ahorro de combustible. Además, la eliminación de depósitos de un motor, en particular de los inyectores, puede conducir a un aumento en el intervalo de tiempo antes de que sea necesario el mantenimiento o reemplazo del inyector, reduciendo así los costos de mantenimiento.
- 40 Aunque por los motivos mencionados anteriormente, los depósitos en los inyectores son un problema particular que se encuentra en los motores diesel modernos con sistemas de combustibles de alta presión, es deseable proporcionar una composición de combustible diesel que también proporcione una detergencia efectiva en los motores diesel tradicionales más antiguos de manera que un solo combustible suministrado a las bombas se puede utilizar en motores de todo tipo.
- 45 También es deseable que las composiciones de combustible reduzcan el ensuciamiento de los filtros de combustible del vehículo. Sería útil proporcionar composiciones que eviten o inhiban la aparición de depósitos de filtro de combustible, es decir, proporcionen una función de "mantener limpio". Sería útil proporcionar composiciones que eliminen los depósitos existentes de los depósitos del filtro de combustible, es decir, que proporcionen una función de "limpieza". Composiciones capaces de proporcionar estas dos funciones serían especialmente útiles.
- 50 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de combustible diesel que comprende, como un aditivo, una sal de amonio cuaternario formada por la reacción de un compuesto de fórmula (A):



y un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2):



5 en donde R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido; R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₂₂, arilo o alquilarilo; R² y R³ son grupos alquilo iguales o diferentes que tienen de 1 a 22 átomos de carbono; X es un grupo alquenoilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; n es de 0 a 20; m es de 1 a 5; y R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₂₂; en donde el compuesto de fórmula (A) se selecciona entre oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metilo y salicilato de metilo. A estos compuestos aditivos se les puede aludir en esta memoria como "aditivos de sal de amonio cuaternario".

El compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico capaz de reaccionar con una amina terciaria para formar una sal de amonio cuaternario. Los compuestos de fórmula (A) incluyen ésteres de ácidos carboxílicos que tienen un pK_a de 3,5 o menos.

15 El compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico seleccionado entre un ácido carboxílico aromático sustituido, un ácido α-hidroxicarboxílico y un ácido policarboxílico.

Un compuesto especialmente preferido de fórmula (A) es salicilato de metilo.

Un compuesto especialmente preferido de fórmula (A) es oxalato de dimetilo.

20 En realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (A) es un éster de un ácido carboxílico que tiene un pK_a de menos de 3,5. En realizaciones en las que el compuesto incluye más de un grupo ácido, los autores de la invención quieren referirse a la primera constante de disociación.

Los compuestos de fórmula (A) incluyen oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metilo y salicilato de metilo.

Para formar los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención, el compuesto de fórmula (A) se hace reaccionar con un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2).

25 Cuando se utiliza un compuesto de fórmula (B1), R⁴ es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₁₆, preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀, más preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆. Más preferiblemente, R⁴ se selecciona de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y sus isómeros. Lo más preferiblemente, R⁴ es hidrógeno.

30 Cuando se utiliza un compuesto de fórmula (B2), m es preferiblemente 2 o 3, lo más preferiblemente 2; n es preferiblemente de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, más preferiblemente de 0 a 5. Lo más preferiblemente, n es 0 y el compuesto de fórmula (B2) es un alcohol.

Preferiblemente, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo se hace reaccionar con un compuesto de diamina de fórmula (B1).

35 R² y R³ pueden ser, cada uno independientemente, un grupo alquilo C₁ a C₁₆, preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀. R² y R³ pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, o un isómero de cualquiera de estos. Preferiblemente, R² y R³ es, cada uno independientemente, alquilo C₁ a C₄. Preferiblemente, R² es metilo. Preferiblemente, R³ es metilo.

40 X es preferiblemente un grupo alquenoilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 6 átomos de carbono o de 2 a 5 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, X es un grupo etileno, propileno o butileno, especialmente un grupo propileno.

Un compuesto especialmente preferido de fórmula (B1) es dimetilaminopropilamina.

La amina de fórmula (B1) o (B2) se hace reaccionar con un agente acilante sustituido con hidrocarbilo. El agente acilante sustituido con hidrocarbilo puede estar basado en un ácido mono-, di- o poli-carboxílico sustituido con hidrocarbilo o un equivalente reactivo del mismo. Preferiblemente, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo es un compuesto de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo tal como un ácido succínico o anhídrido succínico.

El sustituyente hidrocarbilo comprende preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 12, por ejemplo 30 o 50 átomos de carbono. Puede comprender hasta aproximadamente 200 átomos de carbono. Preferiblemente, el sustituyente hidrocarbilo tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de entre 170 y 2800, por ejemplo de 250 a 1500, preferiblemente de 500 a 1500 y más preferiblemente de 500 a 1100. Se prefiere especialmente un Mn de 700 a 1300.

Los sustituyentes basados en hidrocarbilo pueden estar hechos a partir de homopolímeros o interpolímeros (por ejemplo, copolímeros, terpolímeros) de mono- y di-olefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, propileno, butano-1, isobuteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Preferiblemente estas olefinas son 1-monoolefinas. El sustituyente hidrocarbilo también se puede derivar de los análogos halogenados (p. ej., clorados o bromados) de tales homopolímeros o interpolímeros. Alternativamente, el sustituyente puede prepararse a partir de otras fuentes, por ejemplo, alquenos monoméricos de alto peso molecular (p. ej., 1-tetra-conteno) y análogos clorados y análogos hidroclorados de los mismos, fracciones de petróleo alifático, por ejemplo ceras de parafina y análogos craqueados y clorados y análogos hidroclorados de los mismos, aceites blancos, alquenos sintéticos, por ejemplo, producidos por el proceso de Ziegler-Natta (p. ej., grasas de poli(etileno)) y otras fuentes conocidas por los expertos en la técnica. Cualquier insaturación en el sustituyente puede, si se desea, reducirse o eliminarse por hidrogenación de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica.

El término "hidrocarbilo", tal como se utiliza en esta memoria, designa un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter de hidrocarburo predominantemente alifático. Grupos adecuados basados en hidrocarbilo pueden contener restos no hidrocarbonados. Por ejemplo, pueden contener hasta un grupo no hidrocarbilo por cada diez átomos de carbono, siempre que este grupo no hidrocarbilo no altere significativamente el carácter predominantemente hidrocarburo del grupo. Los expertos en la técnica conocerán dichos grupos, que incluyen, por ejemplo, hidroxilo, oxígeno, halo (especialmente cloro y flúor), alcoxilo, alquil-mercapto, alquil-sulfoxi, etc. Sustituyentes basados en hidrocarbilo preferidos son de carácter hidrocarburo puramente alifático y no contiene este tipo de grupos.

Los sustituyentes basados en hidrocarbilo preferiblemente están predominantemente saturados, es decir, no contienen más de un enlace insaturado carbono a carbono por cada diez enlaces sencillos de carbono a carbono presentes. Más preferiblemente, no contienen más de un enlace insaturado de carbono a carbono por cada 50 enlaces de carbono a carbono presentes.

Sustituyentes basados en hidrocarbilo preferidos son poli-(isobuteno)s conocidos en la técnica. Por lo tanto, en realizaciones especialmente preferidas, el agente acilante sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido succínico sustituido con poliisobutenilo.

La preparación de anhídridos succínicos sustituidos con poliisobutenilo (PIBSA) está documentada en la técnica. Procedimientos adecuados incluyen poliisobutenos que reaccionan térmicamente con anhídrido maleico (véanse, por ejemplo, los documentos US-A-3.361.673 y US-A-3.018.250), y hacer reaccionar un poliisobuteno (PIB) halogenado, en particular clorado, con anhídrido maleico (véase, por ejemplo, el documento US-A-3.172.892). Alternativamente, el anhídrido poliisobutenil-succínico se puede preparar mezclando la poliolefina con anhídrido maleico y haciendo pasar cloro a través de la mezcla (véase, por ejemplo, el documento GB-A-949.981).

Los poliisobutenos convencionales y los denominados poliisobutenos "altamente reactivos" son adecuados para usar en la invención. Los poliisobutenos altamente reactivos en este contexto se definen como poliisobutenos, en los que al menos el 50%, preferiblemente el 70% o más de los dobles enlaces olefínicos terminales son del tipo vinilideno tal como se describe en el documento EP0565285. Poliisobutenos particularmente preferidos son aquellos que tienen más de 80% en moles y hasta 100% de grupos vinilideno terminales tales como los descritos en el documento EP1344785.

Otros grupos hidrocarbilo preferidos incluyen los que tienen una olefina interna, por ejemplo tal como se describe en la solicitud publicada WO2007/015080 de la solicitante.

Una olefina interna, tal como se utiliza en esta memoria, significa cualquier olefina que contiene predominantemente un doble enlace no alfa, que es una olefina beta o superior. Preferiblemente, tales materiales son sustancialmente completamente olefinas beta o superiores, por ejemplo que contienen menos de 10% en peso de alfa-olefina, más preferiblemente menos de 5% en peso o menos de 2% en peso. Olefinas internas típicas incluyen Neodene 15181O disponible de Shell.

Las olefinas internas se conocen a veces como olefinas isomerizadas y se pueden preparar a partir de alfa-olefinas mediante un proceso de isomerización conocido en la técnica, o están disponibles a partir de otras fuentes. El hecho de que también se conozcan como olefinas internas refleja que no necesariamente tienen que prepararse por isomerización.

- 5 En realizaciones especialmente preferidas, los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención son sales de aminas terciarias preparadas a partir de dimetilamino-propilamina y un anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno. El peso molecular medio del sustituyente poliisobutileno es preferiblemente de 700 a 1300.

- Los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención se pueden preparar mediante cualquier método adecuado. Tales métodos serán conocidos por la persona experta en la técnica y se ejemplifican en esta memoria.
- 10 Típicamente, los aditivos de sal de amonio cuaternario se prepararán calentando un compuesto de fórmula (A) y un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto de fórmula (B1) o (B2) en una relación molar aproximada de 1:1, opcionalmente en presencia de un disolvente. La mezcla de reacción bruta resultante se puede agregar directamente a un combustible diesel, opcionalmente después de la separación del disolvente. No se ha encontrado que subproducto o materia prima residual alguna todavía presente
- 15 en la mezcla provoque un impedimento al rendimiento del aditivo. Por lo tanto, la presente invención puede proporcionar una composición de combustible diesel que comprende el producto de reacción de un compuesto de fórmula (A) y un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto de fórmula (B1) o (B2).

- En algunas realizaciones, la composición de la presente invención puede comprender un aditivo adicional, siendo este aditivo adicional el producto de una reacción de Mannich entre:
- 20 (a) un aldehído;
(b) una poliamina; y
(c) un fenol opcionalmente sustituido.

- Estos compuestos pueden denominarse en lo sucesivo "los aditivos de Mannich". Por lo tanto, en algunas realizaciones preferidas, la presente invención proporciona una composición de combustible diesel que comprende un aditivo de sal de amonio cuaternario y un aditivo de Mannich.
- 25

- Se puede utilizar cualquier aldehído como componente de aldehído (a) del aditivo de Mannich. Preferiblemente, el componente de aldehído (a) es un aldehído alifático. Preferiblemente, el aldehído tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Más preferiblemente, el aldehído es formaldehído.
- 30

El componente de poliamina (b) del aditivo de Mannich se puede seleccionar de cualquier compuesto que incluya dos o más grupos amina. Preferiblemente, la poliamina es una polialquilen-poliamina. Preferiblemente, la poliamina es una polialquilen-poliamina en la que el componente alquilen tiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, lo más preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, la poliamina es una polietileno-poliamina.

- 35 Preferiblemente, la poliamina tiene de 2 a 15 átomos de nitrógeno, preferiblemente de 2 a 10 átomos de nitrógeno, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de nitrógeno.

Preferiblemente, el componente de poliamina (b) incluye el resto $R^1R^2NCHR^3CHR^4NR^5R^6$, en donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se selecciona independientemente de hidrógeno, y un sustituyente alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido.

- 40 Por lo tanto, los reaccionantes de poliamina utilizados para preparar los productos de reacción de Mannich de la presente invención incluyen preferiblemente un residuo de etilendiamina opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, al menos uno de R^1 y R^2 es hidrógeno. Preferiblemente, ambos de R^1 y R^2 son hidrógeno.

Preferiblemente, al menos dos de R^1 , R^2 , R^5 y R^6 son hidrógeno.

- 45 Preferiblemente, al menos uno de R^3 y R^4 es hidrógeno. En algunas realizaciones preferidas cada uno de R^3 y R^4 es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^3 es hidrógeno y R^4 es alquilo, por ejemplo alquilo C_1 a C_4 , especialmente metilo.

Preferiblemente, al menos uno de R^5 y R^6 es un sustituyente alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido.

- 50 En realizaciones en las que al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 no es hidrógeno, cada uno se selecciona independientemente de un resto alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, cada uno se selecciona independientemente entre hidrógeno y un resto alquilo C(1-6) opcionalmente sustituido.

En compuestos particularmente preferidos, cada uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ es hidrógeno y R⁶ es un sustituyente alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, R⁶ es un resto alquilo C(1-6) opcionalmente sustituido.

5 Un resto alquilo de este tipo puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados de hidroxilo, amino (amino especialmente no sustituido; -NH-, -NH₂), sulfo, sulfoxi, alcoxi C(1-4), nitro, halo (especialmente cloro o fluoro) y mercapto.

Puede haber uno o más heteroátomos incorporados en la cadena de alquilo, por ejemplo O, N o S, para proporcionar un éter, una amina o un tioéter.

10 Sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵ o R⁶ especialmente preferidos son hidroxil-alquilo C(1-4) y amino-alquilo C(1-4), especialmente HO-CH₂-CH₂- y H₂N-CH₂-CH₂-.

Adecuadamente, la poliamina incluye sólo funcionalidades amina, o funcionalidades amina y alcohol.

15 La poliamina puede seleccionarse, por ejemplo, entre etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, propano-1,2-diamina, 2(2-aminoetilamino)etanol y N',N'-bis(2-aminoetilo)etilendiamina (N(CH₂CH₂NH₂)₃). Lo más preferiblemente, la poliamina comprende tetraetilenpentamina o etilendiamina.

Fuentes de poliaminas disponibles comercialmente contienen típicamente mezclas de isómeros y/u oligómeros, y productos preparados a partir de estas mezclas comercialmente disponibles caen dentro del alcance de la presente invención.

20 Las poliaminas utilizadas para formar los aditivos de Mannich de la presente invención pueden ser de cadena lineal o ramificada, y pueden incluir estructuras cíclicas.

En realizaciones preferidas, los aditivos de Mannich de la presente invención son de peso molecular relativamente bajo.

25 Preferiblemente, las moléculas del producto de adición de Mannich tienen un peso molecular medio numérico de menos de 10000, preferiblemente menos de 7500, preferiblemente menos de 2000, más preferiblemente menos de 1500.

El componente de fenol (c) opcionalmente sustituido puede estar sustituido con 0 a 4 grupos en el anillo aromático (además del fenol OH). Por ejemplo, puede ser un fenol trisustituido o disustituido. Lo más preferiblemente, el componente (c) es un fenol mono-sustituido. La sustitución puede ser en la o las posiciones orto y/o meta y/o para.

30 Cada uno de los restos fenol puede estar sustituido en orto, meta o para con el residuo aldehído/amino. Compuestos en los que el residuo aldehído está sustituido en orto o para son los que se forman más comúnmente. Pueden resultar mezclas de compuestos. En realizaciones preferidas, el fenol de partida está sustituido en para y, por lo tanto, resulta el producto sustituido en orto.

35 El fenol puede estar sustituido con cualquier grupo común, por ejemplo uno o más de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo nitrilo, un ácido carboxílico, un éster, un éter, un grupo alcoxi, un grupo halo, un grupo hidroxilo adicional, un grupo mercapto, un grupo alquil-mercapto, un grupo alquil-sulfoxi, un grupo sulfoxi, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo amino sustituido o no sustituido o un grupo nitro.

40 Preferiblemente, el fenol porta uno o más sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. El sustituyente alquilo puede estar opcionalmente sustituido con, por ejemplo, residuos hidroxilo, halo (especialmente cloro y fluoro), alcoxi, alquilo, mercapto, alquil-sulfoxi, arilo o amino. Preferiblemente, el grupo alquilo consiste esencialmente en átomos de carbono e hidrógeno. El fenol sustituido puede incluir un residuo alquenilo o alquinilo que incluye uno o más enlaces dobles y/o triples. Lo más preferiblemente, el componente (c) es un grupo fenol sustituido con alquilo, en el que la cadena de alquilo está saturada. La cadena de alquilo puede ser lineal o ramificada.

Preferiblemente, el componente (c) es un monoalquil-fenol, especialmente un monoalquil-fenol para-sustituido.

45 Preferiblemente el componente (c) comprende un fenol sustituido con alquilo, en el que el fenol porta una o más cadenas alquílicas que tienen un total de menos de 28 átomos de carbono, preferiblemente menos de 24 átomos de carbono, más preferiblemente menos de 20 átomos de carbono, preferiblemente menos de 18 átomos de carbono, preferiblemente menos de 16 átomos de carbono y lo más preferiblemente menos de 14 átomos de carbono.

50 Preferiblemente, el o cada uno de los sustituyentes alquilo del componente (c) tiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 18, más preferiblemente de 8 a 16, especialmente de 10 a 14 átomos de carbono. En una realización particularmente preferida, el componente (c) es un fenol que tiene un sustituyente alquilo C12.

- Preferiblemente el o cada uno de los sustituyentes del componente de fenol (c) tiene un peso molecular menor que 400, preferiblemente menor que 350, preferiblemente menor que 300, más preferiblemente menor que 250 y lo más preferiblemente menor que 200. El o cada uno de los sustituyentes del componente de fenol (c) puede tener adecuadamente un peso molecular de 100 a 250, por ejemplo de 150 a 200.
- 5 Moléculas del componente (c) tienen preferiblemente un peso molecular medio menor que 1800, preferiblemente menor que 800, preferiblemente menor que 500, más preferiblemente menor que 450, preferiblemente menor que 400, preferiblemente menor que 350, más preferiblemente menor que 325, preferiblemente menor que 300 y lo más preferiblemente menor que 275.
- 10 Los componentes (a), (b) y (c) pueden comprender cada uno una mezcla de compuestos y/o una mezcla de isómeros.
- El aditivo de Mannich es preferiblemente el producto de reacción obtenido haciendo reaccionar los componentes (a), (b) y (c) en una relación molar de 5:1:5 a 0,1:1:0,1, más preferiblemente de 3:1:3 a 0,5:1:0,5.
- 15 Para formar el aditivo de Mannich de la presente invención, los componentes (a) y (b) se hacen reaccionar preferiblemente en una relación molar de 6:1 a 1:4 (aldehído:poliamina), preferiblemente de 4:1 a 1:2, más preferiblemente de 3:1 a 1:1.
- Para formar un aditivo Mannich preferido de la presente invención, la relación molar de componente (a) a componente (c) (aldehído:fenol) en la mezcla de reacción es preferiblemente de 5:1 a 1:4, preferiblemente de 3:1 a 1:2, por ejemplo de 1,5:1 a 1:1,1.
- 20 Algunos compuestos preferidos utilizados en la presente invención se forman típicamente haciendo reaccionar los componentes (a), (b) y (c) en una relación molar de 2 partes de (A) a 1 parte de (b) \pm 0,2 partes de (b), a 2 partes de (c) \pm 0,4 partes de (c); de preferencia, aproximadamente 2:1:2 (a: b: c).
- Algunos compuestos preferidos utilizados en la presente invención se forman típicamente haciendo reaccionar los componentes (a), (b) y (c) en una relación molar de 2 partes de (A) a 1 parte de (b) \pm 0,2 partes de (b), a 1,5 partes de (c) \pm 0,3 partes de (c); de preferencia, aproximadamente 2:1:1,5 (a: b: c).
- 25 Tasas de tratamiento adecuadas del aditivo de sal de amonio cuaternario y, cuando está presente, del aditivo de Mannich, dependerán del rendimiento deseado y del tipo de motor en el que se utilicen. Por ejemplo, se pueden necesitar diferentes niveles de aditivo para alcanzar diferentes niveles de rendimiento.
- 30 De manera adecuada, el aditivo de sal de amonio cuaternario está presente en la composición de combustible diesel en una cantidad de menos de 10000 ppm, preferiblemente menos de 1000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 250 ppm.
- De manera adecuada, el aditivo de Mannich, cuando se utiliza, está presente en la composición de combustible diesel en una cantidad de menos de 10000 ppm, 1000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 250 ppm.
- 35 La relación en peso del aditivo de sal de amonio cuaternario al aditivo de Mannich es preferiblemente de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 1:4 a 4:1.
- Como se indicó previamente, se sabe que los combustibles que contienen biodiesel o metales provocan ensuciamientos. Los combustibles severos, por ejemplo los que contienen altos niveles de metales y/o altos niveles de biodiesel pueden requerir mayores tasas de tratamiento del aditivo de sal de amonio cuaternario y/o aditivo de Mannich que los combustibles que son menos severos.
- 40 La composición de combustible diesel de la presente invención puede incluir uno o más aditivos adicionales tales como los que se encuentran comúnmente en los combustibles diesel. Estos incluyen, por ejemplo, antioxidantes, dispersantes, detergentes, compuestos desactivadores de metales, agentes anti-sedimentación de ceras, mejoradores del flujo en frío, mejoradores de cetano, agentes anti-turbiedad, estabilizadores, desemulsionantes, antiespumantes, inhibidores de la corrosión, mejoradores de la lubricidad, tintes, marcadores, mejoradores de la combustión, desactivadores de metales, máscaras de olor, reductores de fricción y mejoradores de la conductividad.
- 45 La persona experta en la técnica conocerá ejemplos de cantidades adecuadas de cada uno de estos tipos de aditivos.
- 50 En algunas realizaciones preferidas, la composición comprende un detergente del tipo formado por la reacción de un agente acilante derivado de ácido succínico sustituido con poliisobuteno y una polietilen-poliamina. Compuestos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO2009/040583.

Por combustible diesel, los autores de la invención incluyen cualquier combustible adecuado para uso en un motor diesel, ya sea para uso en carretera o fuera de carretera. Éste incluye, pero no se limita a combustibles descritos como diesel, diesel marino, fuel pesado, fuelóleo industrial, etc.

5 La composición de combustible diesel de la presente invención puede comprender un fuelóleo basado en petróleo, especialmente un fuelóleo destilado medio. Fuelóleos destilados de este tipo ebulen generalmente dentro del intervalo de 110°C a 500°C, p. ej., de 150°C a 400°C. El combustible diesel puede comprender destilado atmosférico o destilado al vacío, gasóleo craqueado, o una mezcla en cualquier proporción de corriente continua y corrientes de refinería tales como destilados craqueados térmica y/o catalíticamente y destilados hidro-craqueados.

10 La composición de combustible diesel de la presente invención puede comprender combustibles de Fischer-Tropsch no renovables tales como los descritos como combustibles GTL (gas a líquido), combustibles CTL (carbón a líquido) y OTL (arenas petrolíferas a líquido).

La composición de combustible diesel de la presente invención puede comprender un combustible renovable tal como una composición de biocombustible o una composición de biodiesel.

15 La composición de combustible diesel puede comprender biodiesel de 1ª generación. Biodiesel de primera generación contiene ésteres de, por ejemplo, aceites vegetales, grasas animales y grasas de cocina usadas. Esta forma de biodiesel puede obtenerse por transesterificación de aceites, por ejemplo, aceite de colza, aceite de soja, aceite de alazor, aceite de palma 25, aceite de maíz, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, sebo, aceite de coco, aceite de curca (jatrofa), aceite de semillas de girasol, aceites de cocina usados, aceites vegetales hidrogenados o cualquier mezcla de los mismos, con un alcohol, generalmente un monoalcohol, en presencia de un catalizador.

20

La composición de combustible diesel puede comprender biodiesel de segunda generación. El biodiesel de segunda generación se deriva de recursos renovables tales como aceites vegetales y grasas animales, y se procesa, a menudo en la refinería, a menudo utilizando hidroprocesamiento tal como el proceso H-Bio desarrollado por Petrobras. El biodiesel de segunda generación puede ser similar en propiedades y calidad a las corrientes de petróleo combustible a base de petróleo, por ejemplo, diesel renovable producido a partir de aceites vegetales, grasas animales, etc. y comercializado por ConocoPhillips como Renewable Diesel y por Neste como NExBTL.

25

La composición de combustible diesel de la presente invención puede comprender biodiesel de tercera generación. El biodiesel de tercera generación utiliza la gasificación y la tecnología de Fischer-Tropsch incluidos los descritos como combustibles BTL (biomasa a líquido). El biodiesel de tercera generación no difiere mucho de algún biodiesel de segunda generación, pero tiene como objetivo explotar la planta entera (biomasa) y, por lo tanto, amplía con ello la base de material de alimentación

30

La composición de combustible diesel puede contener mezclas de cualquiera o todas las composiciones de combustible diesel anteriores.

35 En algunas realizaciones, la composición de combustible diesel de la presente invención puede ser un combustible diesel mezclado que comprende biodiesel. En este tipo de mezclas el biodiesel puede estar presente en una cantidad de, por ejemplo, hasta 0,5%, hasta 1%, hasta 2%, hasta 3%, hasta 4%, hasta 5%, hasta 10 %, hasta 20%, hasta 30%, hasta 40%, hasta 50%, hasta 60%, hasta 70%, hasta 80%, hasta 90%, hasta 95% o hasta 99%.

En algunas realizaciones, la composición de combustible diesel puede comprender un combustible secundario, por ejemplo etanol. Preferiblemente, sin embargo, la composición de combustible diesel no contiene etanol.

40 La composición de combustible diesel de la presente invención puede contener un contenido de azufre relativamente alto, por ejemplo, mayor que 0,05% en peso tal como 0,1% o 0,2%.

Sin embargo, en realizaciones preferidas, el combustible diesel tiene un contenido de azufre de a lo sumo 0,05% en peso, más preferiblemente de a lo sumo 0,035% en peso, especialmente de a lo sumo 0,015%. También son adecuados combustibles con niveles aún más bajos de azufre tales como combustibles con menos de 50 ppm de azufre en peso, preferiblemente menos de 20 ppm, por ejemplo 10 ppm o menos.

45

Comúnmente cuando están presentes, las especies que contienen metales estarán presentes como un contaminante, por ejemplo a través de la corrosión de las superficies metálicas y de óxido metálico por especies de carácter ácido presentes en el combustible o de aceite lubricante. En uso, combustibles tales como combustibles diesel entran rutinariamente en contacto con superficies metálicas, por ejemplo en sistemas de combustible de vehículos, depósitos de combustible, medios de transporte de combustible, etc. Típicamente, la contaminación que contiene metales puede comprender metales de transición tales como zinc, hierro y cobre; metales del grupo I o del grupo II tales como sodio; y otros metales como plomo.

50

Además de la contaminación que contiene metales que puede estar presente en combustibles diesel, existen circunstancias en las que las especies que contienen metales pueden agregarse deliberadamente al combustible. Por ejemplo, tal como se conoce en la técnica, se pueden añadir especies de catalizador que contienen metal que contienen combustible para ayudar en la regeneración de trampas de partículas. Dichos catalizadores se basan a menudo en metales tales como hierro, cerio, metales del Grupo I y del Grupo II, p. ej., calcio y estroncio, en forma de mezclas o solos. También se utilizan platino y manganeso. La presencia de catalizadores de este tipo también puede dar lugar a depósitos de inyector cuando los combustibles se utilizan en motores diesel que tienen sistemas de combustible de alta presión.

La contaminación que contiene metal, dependiendo de su fuente, puede estar en forma de compuestos en partículas insolubles o compuestos o complejos solubles. Los catalizadores portados por combustible que contienen metales son a menudo compuestos solubles o complejos o especies coloidales.

En algunas realizaciones, la especie que contiene metal comprende un catalizador portado por combustible.

En algunas realizaciones, la especie que contiene metal comprende zinc.

Típicamente, la cantidad de especies que contienen metales en el combustible diesel, expresada en términos del peso total del metal en la especie, está entre 0,1 y 50 ppm en peso, por ejemplo entre 0,1 y 10 ppm en peso, basado en el peso del combustible diesel.

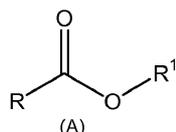
Las composiciones de combustible de la presente invención muestran un rendimiento mejorado cuando se utilizan en motores diesel que tienen sistemas de combustible a alta presión en comparación con los combustibles diesel de la técnica anterior.

Se describe adicionalmente un paquete de aditivos que después de la adición a un combustible diesel proporciona una composición del primer aspecto.

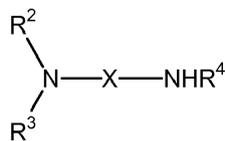
El paquete de aditivos puede comprender una mezcla del aditivo de sal de amonio cuaternario, el aditivo de Mannich y, opcionalmente, aditivos adicionales, por ejemplo los arriba descritos. Alternativamente, el paquete de aditivos puede comprender una solución de aditivos, adecuadamente en una mezcla de disolventes hidrocarbonados, por ejemplo, disolventes alifáticos y/o aromáticos; y/o disolventes oxigenados, por ejemplo, alcoholes y/o éteres.

Se describe un método para hacer funcionar un motor diesel, comprendiendo el método quemar en el motor una composición del primer aspecto.

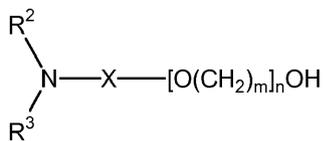
De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de un aditivo de sal de amonio cuaternario en una composición de combustible diesel para mejorar el rendimiento del motor de un motor diesel cuando se utiliza dicha composición de combustible diesel, en donde la sal de amonio cuaternario se forma por la reacción de un compuesto de fórmula (A):



y un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2):



(B1)



(B2)

en donde R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido; R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₂₂, arilo o alquilarilo; R² y R³ son grupos alquilo iguales o diferentes que tienen de 1 a 22 átomos de carbono; X es un grupo alquenoilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; n es de 0 a 20; m es de 1 a 5; y R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₂₂; en donde el compuesto de fórmula (A) se selecciona entre oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metilo y salicilato de metilo.

En algunas realizaciones especialmente preferidas, la presente invención proporciona el uso de la combinación de un aditivo de sal de amonio cuaternario y un aditivo de Mannich tal como se define en esta memoria para mejorar el rendimiento del motor de un motor diesel cuando se utiliza dicha composición de combustible diesel.

5 La mejora en el rendimiento se puede lograr mediante la reducción o la prevención de la formación de depósitos en un motor diesel. Esto puede considerarse como una mejora en el rendimiento de "mantener limpio". Por lo tanto, la presente invención puede proporcionar un método para reducir o prevenir la formación de depósitos en un motor diesel mediante la combustión en dicho motor de una composición del primer aspecto.

10 La mejora en el rendimiento se puede lograr mediante la separación de depósitos existentes en un motor diesel. Esto se puede considerar como una mejora en el rendimiento de "limpieza". Por lo tanto, la presente invención puede proporcionar un método para separar depósitos de un motor diesel mediante la combustión en dicho motor de una composición del primer aspecto.

En realizaciones especialmente preferidas, la composición del primer aspecto de la presente invención se puede utilizar para proporcionar una mejora en el rendimiento de "mantener limpio" y "limpiar".

15 En algunas realizaciones preferidas, el uso puede referirse al uso de un aditivo de sal de amonio cuaternario, opcionalmente en combinación con un aditivo de Mannich, en una composición de combustible diesel para mejorar el rendimiento del motor de un motor diesel cuando se utiliza dicha composición de combustible diesel en donde el motor diesel tiene un sistema de combustible de alta presión.

20 Los motores diesel modernos que tienen un sistema de combustible de alta presión se pueden caracterizar de varias maneras. Este tipo de motores está típicamente equipado con inyectores de combustible que tienen una pluralidad de aberturas, teniendo cada una de las aberturas una entrada y una salida.

Estos motores diesel modernos pueden caracterizarse por aberturas que se estrechan de tal manera que el diámetro de entrada de los orificios de pulverización es mayor que el diámetro de salida.

25 Estos motores modernos pueden caracterizarse por aberturas que tienen un diámetro de salida de menos de 500 μm , preferiblemente menos de 200 μm , más preferiblemente menos de 150 μm , preferiblemente menos de 100 μm , lo más preferiblemente menos de 80 μm o menos.

Estos motores diesel modernos pueden caracterizarse por aberturas en las que se redondea un borde interior de la entrada.

Estos motores diesel modernos se pueden caracterizar porque el inyector tiene más de una abertura, adecuadamente más de 2 aberturas, preferiblemente más de 4 aberturas, por ejemplo 6 o más aberturas.

30 Estos motores diesel modernos pueden caracterizarse por una temperatura de punta de trabajo superior a 250°C.

Estos motores diesel modernos se pueden caracterizar por una presión de combustible de más de 1350 bares, preferiblemente más de 1500 bares, más preferiblemente más de 2000 bares.

El uso de la presente invención mejora preferiblemente el rendimiento de un motor que tiene una o más de las características descritas anteriormente.

35 La presente invención es particularmente útil en la prevención o reducción o separación de depósitos en inyectores de motores que funcionan a altas presiones y temperaturas en los que el combustible puede hacerse recircular y que comprenden una pluralidad de aberturas finas a través de las cuales se suministra el combustible al motor. La presente invención encuentra utilidad en motores para vehículos pesados y vehículos de pasajeros. Los vehículos de pasajeros que incorporan un motor de inyección directa de alta velocidad (o HSDI) pueden, por ejemplo,
40 beneficiarse de la presente invención.

Dentro del cuerpo del inyector de los motores diesel modernos que tienen un sistema de combustible de alta presión, pueden existir separaciones de solo 1-2 μm entre las partes móviles y se han notificado problemas del motor en el campo provocados por la adherencia de los inyectores y particularmente los inyectores que se abren. El control de los depósitos en este área puede ser muy importante.

45 Las composiciones de combustible diesel de la presente invención también pueden proporcionar un rendimiento mejorado cuando se utilizan con motores diesel tradicionales. Preferiblemente, el rendimiento mejorado se logra cuando se utilizan composiciones de combustible diesel en motores diesel modernos que tienen sistemas de combustible de alta presión y cuando se utilizan las composiciones en motores diesel tradicionales. Esto es importante porque permite que se proporcione un solo combustible que pueda utilizarse en motores nuevos y en
50 vehículos más antiguos.

La mejora en el rendimiento del sistema de motor diesel se puede medir de varias maneras. Los métodos adecuados dependerán del tipo de motor y si se mide el rendimiento de "mantener limpio" y/o de "limpieza".

5 Una de las formas en que se puede medir la mejora del rendimiento es midiendo la pérdida de potencia en un ensayo del motor controlado. Una mejora en el rendimiento de "mantener limpio" puede medirse observando una reducción en la pérdida de potencia en comparación con la que se ve en un combustible base. El rendimiento de "limpieza" se puede observar mediante un aumento en la potencia cuando las composiciones de combustible diesel de la invención se usan en un motor ya sucio.

La mejora en el rendimiento del motor diesel que tiene un sistema de combustible de alta presión puede medirse por una mejora en el ahorro de combustible.

10 El uso también puede mejorar el rendimiento del motor al reducir, prevenir o separar depósitos en el filtro de combustible del vehículo.

El nivel de depósitos en un filtro de combustible de un vehículo puede medirse cuantitativa o cualitativamente. En algunos casos, esto solo puede determinarse mediante la inspección del filtro una vez que se ha retirado el filtro. En otros casos, el nivel de depósitos puede estimarse durante el uso.

15 Muchos vehículos están equipados con un filtro de combustible que puede inspeccionarse visualmente durante el uso para determinar el nivel de acumulación de sólidos y la necesidad de reemplazar el filtro. Por ejemplo, uno de estos sistemas utiliza un cartucho de filtro dentro de una carcasa transparente que permite observar el filtro, el nivel de combustible dentro del filtro y el grado de bloqueo del filtro.

20 El uso de las composiciones de combustible de la presente invención puede dar como resultado niveles de depósitos en el filtro de combustible que se reducen considerablemente en comparación con las composiciones de combustible que no son de la presente invención. Esto permite cambiar el filtro con mucha menos frecuencia y puede asegurar que los filtros de combustible no fallen entre los intervalos de servicio. Por lo tanto, el uso de las composiciones de la presente invención puede conducir a costes de mantenimiento reducidos.

25 En algunas realizaciones, la aparición de depósitos en un filtro de combustible puede inhibirse o reducirse. Por lo tanto, se puede observar un rendimiento de "mantener limpio". En algunas realizaciones, los depósitos existentes se pueden separar de un filtro de combustible. Por lo tanto, se puede observar un rendimiento de "limpieza".

30 La mejora en el rendimiento también se puede evaluar considerando el grado en que el uso de las composiciones de combustible de la invención reduce la cantidad de depósito en el inyector de un motor. Para el rendimiento de "mantener limpio" se observará una reducción en la aparición de depósitos. Para el rendimiento de "limpieza" se observará la separación de depósitos existentes.

Generalmente, no se lleva a cabo la medición directa de la acumulación de depósitos, sino que generalmente se deduce de la pérdida de potencia o los caudales de combustible a través del inyector.

El uso puede mejorar el rendimiento del motor al reducir, prevenir o separar depósitos, incluidas las gomas y los barnices dentro del cuerpo del inyector.

35 En Europa, el Consejo Europeo Coordinador para el desarrollo de ensayos de rendimiento para combustibles de transporte, lubricantes y otros fluidos (el organismo de la industria conocido como CEC), ha desarrollado un nuevo ensayo, denominado CEC F-98-08, para evaluar si el combustible diesel es adecuado para su uso en motores que cumplen con las nuevas regulaciones de emisiones de la Unión Europea conocidas como las regulaciones "Euro 5".
40 El ensayo se basa en un motor Peugeot DW10 que utiliza inyectores Euro 5, y en lo que sigue en esta memoria se denominará ensayo DW10. Se describirá con mayor detalle en el contexto de los ejemplos (véase el ejemplo 6).

45 Preferiblemente, el uso de la composición de combustible de la presente invención conduce a depósitos reducidos en el ensayo DW10. Para el rendimiento de "mantener limpio", se observa preferiblemente una reducción en la aparición de depósitos. Para el rendimiento de "limpieza", se observa preferiblemente la separación de depósitos. El ensayo DW10 se utiliza para medir la pérdida de potencia en motores diesel modernos que tienen un sistema de combustible de alta presión.

Para motores más antiguos, se puede medir una mejora en el rendimiento utilizando el ensayo XUD9. Este ensayo se describe en relación con el ejemplo 7.

50 De manera adecuada, el uso de una composición de combustible de la presente invención puede proporcionar un rendimiento de "mantener limpio" en motores diesel modernos, es decir, la formación de depósitos en los inyectores de estos motores puede inhibirse o evitarse. Preferiblemente, este rendimiento es tal que se observa una pérdida de potencia de menos del 5%, preferiblemente menos del 2% después de 32 horas, medida por el ensayo DW10.

De manera adecuada, el uso de una composición de combustible de la presente invención puede proporcionar un rendimiento de "limpieza" en motores diesel modernos, es decir, depósitos en los inyectores de un motor ya sucio pueden ser eliminados. Preferiblemente, este rendimiento es tal que la potencia de un motor sucio puede volver a estar dentro del 1% del nivel alcanzado cuando se utilizan inyectores limpios dentro de las 8 horas, tal como se midió en el ensayo DW10.

Preferiblemente se puede lograr una "limpieza" rápida en la que la potencia vuelva a estar dentro del 1% del nivel observado utilizando inyectores limpios en el espacio de 4 horas, preferiblemente en el espacio de 2 horas.

Los inyectores limpios pueden incluir nuevos inyectores o inyectores que se han retirado y se han limpiado físicamente, por ejemplo, en un baño de ultrasonidos.

Un rendimiento de este tipo se ejemplifica en el ejemplo 6 y se muestra en las figuras 1 y 2.

De manera adecuada, el uso de una composición de combustible de la presente invención puede proporcionar un rendimiento de "mantener limpio" en motores diesel tradicionales, es decir, la formación de depósitos en los inyectores de estos motores puede inhibirse o evitarse. Preferiblemente, este rendimiento es tal que se observa una pérdida de flujo inferior al 50%, preferiblemente inferior al 30% después de 10 horas, según se mide mediante el ensayo XUD-9.

De manera adecuada, el uso de una composición de combustible de la presente invención puede proporcionar un rendimiento de "limpieza" en motores diesel tradicionales, es decir, los depósitos en los inyectores de un motor ya sucio pueden ser eliminados. Preferiblemente, este rendimiento es tal que la pérdida de flujo de un motor sucio puede incrementarse en un 10% o más en el espacio de 10 horas, tal como se midió en el ensayo XUD-9.

La invención se definirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. En los ejemplos que siguen, los valores dados en partes por millón (ppm) para las tasas de tratamiento designan la cantidad de agente activo, no la cantidad de una formulación tal como se añade y que contiene un agente activo. Todas las partes por millón son en peso.

Ejemplo 1

Aditivo A, el producto de reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto de fórmula (B1) se preparó como sigue:

Se cargaron 523,88 g (0,425 moles) de PIBSA (preparado a partir de PIB de PM 1000 y anhídrido maleico) y 373,02 g de Caromax 20 en un recipiente de 1 litro. Las mezclas se agitaron y calentaron bajo nitrógeno a 50°C. Se añadieron 43,69 g (0,425 moles) de dimetilaminopropilamina y la mezcla se calentó a 160°C durante 5 horas, con separación concurrente de agua utilizando un aparato Dean-Stark.

Ejemplo 2

Aditivo B, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención se preparó como sigue:

588,24 g (0,266 moles) de Aditivo A se mezclaron con 40,66 g (0,266 moles) de salicilato de metilo bajo nitrógeno. La mezcla se agitó y se calentó a 160°C durante 16 horas. El producto contenía 37,4% de disolvente. El material no volátil contenía el 18% de la sal de amonio cuaternario según se determina por titulación.

Ejemplo 3

Aditivo C, un aditivo de Mannich se preparó como sigue:

Se cargó un reactor de 1 litro con dodecifenol (524,6 g, 2,00 moles), etilendiamina (60,6 g, 1,01 moles) y Caromax 20 (250,1 g). La mezcla se calentó a 95°C y solución de formaldehído, al 37% en peso (167,1 g, 2,06 moles), se cargó durante 1 hora. La temperatura se aumentó a 125°C durante 3 horas y se separaron 125,6 g de agua. En este ejemplo, la relación molar de aldehído (a): amina (b): fenol (c) era de aproximadamente 2:1:2.

Ejemplo 4

Aditivo D, un aditivo de Mannich se preparó como sigue:

Se cargó un reactor con dodecifenol (277,5 kg, 106 kmoles), etilendiamina (43,8 kg, 0,73 kmoles) y Caromax 20 (196,4 kg). La mezcla se calentó a 95°C y solución de formaldehído, al 36,6% en peso (119,7 kg, 1,46 kmoles), se cargó a lo largo de 1 hora. La temperatura se aumentó a 125°C durante 3 horas y se separó el agua. En este ejemplo, la relación molar de aldehído (a): amina (b): fenol (c) era aproximadamente 2:1:1,5.

Ejemplo 5

Se prepararon composiciones de combustible diesel que comprendían los aditivos enumerados en la Tabla 1, añadidos a partes alícuotas todas extraídas de un lote común de combustible base RF06, y que contenía 1 ppm de zinc (en forma de neodecanoato de zinc).

5 La Tabla 2 que figura a continuación muestra la especificación para el combustible base RF06.

Se prepararon composiciones de combustible diesel que comprendían los componentes de aditivos enumerados en la Tabla 1:

Tabla 1

Composición	Aditivo B (ppm activo)	Aditivo C (ppm activo)	Aditivo D (ppm activo)
1		375	
2	23	145	
3	12		72

10

Tabla 2

Propiedad	Unidades	Límites		Método
		Min.	Max	
Índice de cetano		52,0	54,0	EN ISO 5165
Densidad a 15°C	kg/m ³	833	837	EN ISO 3675
Destilación				
Punto de 50% v/v	°C	245	-	
Punto de 95% v/v	°C	345	350	
FBP	°C	-	370	
Punto de inflamabilidad	°C	55	-	EN 22719
Punto de obstrucción del filtro en frío	°C	-	-5	EN 116
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	2,3	3,3	EN ISO 3104
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	% m/m	3,0	6,0	IP 391
Contenido de azufre	mg/kg	-	10	ASTM D 5453
Corrosión de cobre		-	1	EN ISO 2160
Residuo de Carbono Conradson en 10% de Residuo de Dest.	% m/m	-	0,2	EN ISO 10370
Contenido de Cenizas	% m/m	-	0,01	EN ISO 6245
Contenido de Agua	% m/m	-	0,02	EN ISO 12937
Índice de neutralización (ácido fuerte)	mg KOH/g	-	0,02	ASTM D 974
Estabilidad de Oxidación	mg/mL	-	0,025	EN ISO 12205
HFRR (WSD1,4)	µm	-	400	CEC F-06-A-96
Éster metílico de ácido graso		prohibido		

Ejemplo 6

ES 2 655 886 T3

Las composiciones de combustible 1 a 3 enumeradas en la tabla 1 se ensayaron de acuerdo con el método CECF-98-08 DW 10.

El motor del ensayo de suciedad del inyector es el PSA DW10BTED4. En resumen, las características del motor son:

- 5 Diseño: Cuatro cilindros en línea, árbol de levas en cabeza, turboalimentado con EGR
 Capacidad: 1998 cm³
 Cámara de combustión: Cuatro válvulas, cuenco en pistón, inyección directa guiada por pared
 Potencia: 100 kW a 4000 rpm
 Par: 320 Nm a 2000 rpm
- 10 Sistema de inyección: Conducto común con inyectores piezoeléctricos controlados electrónicamente de 6 orificios.
 Presión Máx.: 1600 bares (1,6 x 10⁸ Pa). Diseño propio de SIEMENS VDO
 Control de emisiones: Cumple con los valores límite Euro IV cuando se combina con el sistema de post-tratamiento de gases de escape (DPF)

- 15 Este motor fue elegido como un diseño representativo del moderno motor diesel europeo de inyección directa de alta velocidad capaz de cumplir con los requisitos actuales y futuros de emisiones europeas. El sistema de inyección de conducto común utiliza un diseño de boquilla altamente eficiente con bordes de entrada redondeados y orificios de pulverización cónicos para un flujo hidráulico óptimo. Este tipo de boquilla, cuando se combina con alta presión de combustible, permite avances en eficiencia de combustión, ruido reducido y consumo reducido de combustible, pero son sensibles a las influencias que pueden alterar el flujo de combustible, como la formación de depósitos en los
- 20 orificios de pulverización. La presencia de estos depósitos provoca una pérdida significativa de la potencia del motor y un aumento de las emisiones brutas.

El ensayo se ejecuta con un futuro representante de diseño de inyectores de la anticipada tecnología de inyectores Euro V.

- 25 Se considera necesario establecer una línea de base fiable de la condición del inyector antes de comenzar los ensayos de ensuciamiento, por lo que se especifica un cronograma de funcionamiento de dieciséis horas para los inyectores de ensayo, utilizando combustible de referencia sin suciedad.

Los detalles completos del método de ensayo CEC F-98-08 pueden obtenerse de la CEC. El ciclo de coquización se resume a continuación.

1. Un ciclo de calentamiento (12 minutos) de acuerdo con el siguiente régimen:

Paso	Duración (minutos)	Velocidad del motor (rpm)	Par (Nm)
1	2	marcha en ralentí	<5
2	3	2000	50
3	4	3500	75
4	3	4000	100

- 30 2. 8 h de funcionamiento del motor que consiste en 8 repeticiones del ciclo siguiente

Paso	Duración (minutos)	Velocidad del motor (rpm)	Carga (%)	Par (Nm)	Aire de Sobrealimentación Después de IC (°C)
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	20	43
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	20	43
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	(10)	20	43
12	7	4000	100	*	50

* para el intervalo esperado, véase el método CEC-F-98-08 de CEC

3. Enfriar a ralentí en 60 segundos y al ralentí durante 10 segundos

4. 4 h de período de remojo

El método de ensayo estándar CEC F-98-08 consta de 32 horas de funcionamiento del motor correspondiente a 4 repeticiones de los pasos 1-3 anteriores, y 3 repeticiones del paso 4. Es decir, 56 horas de tiempo total de ensayo, excluidos los calentamientos y los enfriamientos.

5 En cada caso, se ejecutó un primer ciclo de 32 horas utilizando nuevos inyectores y combustible base RF-06 a los que se añadió 1 ppm de Zn (en forma de neodecanoato). Esto dio como resultado un nivel de pérdida de potencia debido al ensuciamiento de los inyectores.

10 Luego se ejecutó un segundo ciclo de 32 horas como fase de 'limpieza'. Los inyectores sucios de la primera fase se mantuvieron en el motor y el combustible se cambió a combustible base RF-06 al que se añadió 1 ppm de Zn (en forma de neodecanoato) y los aditivos de ensayo especificados en las composiciones 1 a 3 de la tabla 1.

Los resultados de estos ensayos se muestran en las figuras 1 y 2. Como se puede ver en la figura 1, el uso de una combinación de aditivo de sal de amonio cuaternario B y aditivo de Mannich C proporciona un rendimiento de "limpieza" superior a una tasa de tratamiento global menor que el uso del aditivo de Mannich anterior.

15 La Figura 2 muestra un excelente rendimiento de "limpieza" utilizando la combinación del aditivo D de Mannich y el aditivo B de sal de amonio cuaternario.

Ejemplo 7

El aditivo E, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención se preparó de la siguiente manera:

20 Se mezclaron 45,68 g (0,0375 moles) de Aditivo A con 15 g (0,127 moles) de oxalato de dimetilo y 0,95 g de ácido octanoico. La mezcla se calentó a 120°C durante 4 horas. El exceso de oxalato de dimetilo se separó en vacío. 35,10 g de producto se diluyeron con 23,51 g de Caromax 20.

Ejemplo 8

Aditivo F, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención se preparó como sigue:

25 Se mezclaron 315,9 g (0,247 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tenía un peso molecular de PIB de 1000 con 66,45 g (0,499 moles) de 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol y 104,38 g de Caromax 20. La mezcla se calentó a 200°C con separación de agua. El disolvente se separó en vacío. Se hicieron reaccionar 288,27 g (0,191 moles) de este producto con 58,03 g (0,381 moles) de salicilato de metilo a 150°C durante la noche y luego se añadieron 230,9 g de Caromax 20.

Ejemplo 9

30 La efectividad de los aditivos detallados en la Tabla 3 que figura a continuación en tipos de motores más antiguos se evaluó mediante un ensayo industrial estándar - método de ensayo CEC N° CEC F-23-A-01.

35 Este ensayo mide la coquización de la tobera del inyector utilizando un motor Peugeot XUD9 A/L y proporciona medios para discriminar entre combustibles de diferente propensión a coquizar la tobera del inyector. La coquización de la tobera es el resultado de depósitos de carbón que se forman entre la aguja del inyector y el asiento de la aguja. La deposición del depósito de carbón se debe a la exposición de la aguja y el asiento del inyector a los gases de combustión, provocando potencialmente variaciones indeseables en el rendimiento del motor.

El motor Peugeot XUD9 A/L es un motor diesel de inyección indirecta de 4 cilindros con un volumen de barrido de 1,9 litros, obtenido de Peugeot Citroen Motors específicamente para el método CEC PF023.

40 El motor de ensayo está equipado con inyectores limpios que utilizan agujas de inyector sin etiqueta. El flujo de aire en varias posiciones de elevación de la aguja se midió en una plataforma de flujo antes del ensayo. El motor se hace funcionar durante un período de 10 horas bajo condiciones cíclicas.

Fase	Tiempo (s)	Velocidad (rpm)	Par (Nm)
1	30	1200 ± 30	10 ± 2
2	60	3000 ± 30	50 ± 2
3	60	1300 ± 30	35 ± 2
4	120	1850 ± 30	50 ± 2

La propensión del combustible para fomentar la formación de depósitos en los inyectores de combustible se determina midiendo nuevamente el flujo de aire de la boquilla del inyector al final del ensayo, y comparando estos

valores con los valores anteriores al ensayo. Los resultados se expresan en términos del porcentaje de reducción de flujo de aire en diversas posiciones de elevación de la aguja para todas las toberas. El valor medio de la reducción del flujo de aire a 0,1 mm de elevación de la aguja de las cuatro toberas se considera el nivel de coquización del inyector para un combustible dado.

- 5 Los resultados de este ensayo utilizando las combinaciones de aditivos especificadas de la invención se muestran en la Tabla 3. En cada caso, la cantidad especificada de aditivo activo se añadió a un combustible base RF06 que cumple la especificación dada en la Tabla 2 (ejemplo 5) anterior.

Tabla 3

Composición	Aditivo (ppm activo)	XUD-9% de Pérdida de Flujo Media
	Ninguna	78,5
4	Aditivo A (96ppm)	78,3
5	Aditivo B (18ppm)	1,5
6	Aditivo B (12ppm) + Aditivo C (72ppm)	0,0
7	Aditivo E (81 ppm)	0,5
8	Aditivo F (39ppm)	31,4

- 10 Estos resultados demuestran que los aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención, utilizados solos o en combinación con los aditivos de Mannich descritos en esta memoria, logran una excelente reducción en la aparición de depósitos en los motores diesel tradicionales.

Ejemplo 10

Aditivo G, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó de la siguiente manera:

- 15 Se calentaron a 90°C 33,9 kg (27,3 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tenía un peso molecular PIB de 1000. Se añadieron 2,79 kg (27,3 moles) de dimetilaminopropilamina y la mezcla se agitó a 90 y 100°C durante 1 hora. La temperatura se aumentó a 140°C durante 3 horas con separación concurrente de agua. Se añadieron 25 kg de 2-etilhexanol, seguido de 4,15 kg de salicilato de metilo (27,3 moles) y la mezcla se mantuvo a 140°C durante 9,5 horas.

- 20 Las siguientes composiciones se prepararon añadiendo aditivo G a un combustible base RF06 que cumplía la especificación dada en la tabla 2 (ejemplo 5) anterior, junto con 1 ppm de zinc en forma de neodecanoato de zinc.

Composición	Aditivo (ppm activo)
9	170
10	31

La composición 9 se sometió a ensayo de acuerdo con el método CECF-98-08 DW 10 modificado descrito en el ejemplo 6. Los resultados de este ensayo se muestran en la Figura 4. Como ilustra este gráfico, el excelente rendimiento de "limpieza" se logró utilizando esta composición.

- 25 La composición 10 se sometió a ensayo utilizando el método de ensayo CECF-98-08 DW 10 sin la modificación descrita en el Ejemplo 6, para medir el rendimiento de "mantener limpio". Este ensayo no incluía el ciclo inicial de 32 horas utilizando combustible base. En su lugar, la composición de combustible de la invención (composición 10) se añadió directamente y se midió a lo largo de un ciclo de 32 horas. Como se puede ver en los resultados que se muestran en la Figura 3, esta composición realizó una función de "mantener limpio" con pocos cambios de potencia observados durante el período de ensayo.

30 Ejemplo 11

Aditivo H, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó como sigue:

- 35 Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tiene un peso molecular PIB de 260 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 10. Se añadieron 213,33 g (0,525 moles) de este material a 79,82 (0,525 moles) de salicilato de metilo y la mezcla se calentó a 140°C durante 24 horas antes de la adición de 177 g de 2-etilhexanol.

La composición 11 se preparó añadiendo 86,4 ppm de aditivo activo H a un combustible base RF06 que cumplía las especificaciones dadas en la Tabla 2 (Ejemplo 5) anterior, junto con 1 ppm de zinc en forma de neodecanoato de zinc.

El rendimiento de "mantener limpio" de esta composición se evaluó en un motor diesel moderno utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 10. Los resultados se muestran en la Figura 5.

Ejemplo 12

Aditivo I, un aditivo de Mannich se preparó como sigue:

- 5 Se cargó un reactor con dodecilfenol (170,6 g, 0,65 mol), etilendiamina (30,1 g, 0,5 mol) y Caromax 20 (123,9 g). La mezcla se calentó a 95°C y solución de formaldehído, al 37% en peso (73,8 g, 0,9 mol), se cargó a lo largo de 1 hora. La temperatura se aumentó a 125°C durante 3 horas y se separó agua. En este ejemplo, la relación molar de aldehído (a): amina (b): fenol (c) era aproximadamente de 1,8:1:1,3.

Ejemplo 13

- 10 El material bruto obtenido en el ejemplo 12 (aditivo I) y el material bruto obtenido en el Ejemplo 2 (aditivo B) se añadieron a un combustible base RF06 que cumple la especificación dada en la Tabla 2 (Ejemplo 5) anterior, junto con 1 ppm de zinc en forma de neodecanoato de zinc.

La cantidad total de material añadido al combustible en cada caso era de 70 ppm; y los aditivos brutos se dosificaron en las siguientes relaciones:

Composición	Relación (aditivo B: aditivo I)
12	1:2
13	2:1

- 15 El rendimiento "mantener limpio" de las composiciones 12 y 13 en un motor diesel moderno se evaluó utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 10. Los resultados se muestran en la Figura 6.

Ejemplo 14

- 20 El material bruto obtenido en el Ejemplo 12 (aditivo I) y el material bruto obtenido en el Ejemplo 2 (aditivo B) se añadieron a un combustible base RF06 que cumple la especificación dada en la Tabla 2 (Ejemplo 5) anterior, junto con 1 ppm de zinc en forma de neodecanoato de zinc. La cantidad total de material añadido al combustible en cada caso era 145 ppm; y los aditivos brutos se dosificaron en las siguientes relaciones:

Composición	Relación (aditivo B: aditivo I)
14	1:1
15	1:2
16	2:1
17	1:3

El rendimiento "mantener limpio" de las composiciones 14 a 17 en un motor diesel moderno se evaluó utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 10. Los resultados se muestran en la Figura 7.

Ejemplo 15

- 25 El material bruto obtenido en el Ejemplo 12 (aditivo I) y el material bruto obtenido en el Ejemplo 10 (aditivo G) se añadieron a un combustible base RF06 que cumplía las especificaciones dadas en la tabla 2 (Ejemplo 5) anterior junto con 1 ppm de zinc en forma de neodecanoato de zinc. La cantidad total de material añadido al combustible en cada caso fue de 215 ppm; y los aditivos brutos se dosificaron en las siguientes relaciones:

Composición	Relación (aditivo G: aditivo I)
18	1:1
19	1:2

- 30 El rendimiento de "limpieza" de las composiciones 18 y 19 en un motor diesel moderno se evaluó utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 6. Los resultados se muestran en la Figura 8.

Ejemplo 16

Aditivo J, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó como sigue:

Se cargó un reactor con 201,13 g (0,169 moles) de aditivo A, 69,73 g (0,59 moles) de oxalato de dimetilo y 4,0 g de ácido 2-etilhexanoico. La mezcla se calentó a 120°C durante 4 horas. El exceso de oxalato de dimetilo se separó en vacío y se añadieron 136,4 g de Caromax 20.

5 La composición 20 se preparó añadiendo 102 ppm de aditivo activo J a un combustible base RF06 que cumplía la especificación dada en la Tabla 2 (ejemplo 5) anterior, junto con 1 ppm de zinc en forma de neodecanoato de zinc.

El rendimiento "mantener limpio" de esta composición se evaluó en un motor diesel moderno utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 10. Los resultados se muestran en la Figura 9.

Ejemplo 17

Aditivo K, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó como sigue:

10 Se calentaron a 80°C 251,48 g (0,192 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tenía un peso molecular PIB de 1000 y 151,96 g de tolueno. Se añadieron 35,22 g (0,339 mol) de N,N-dimetil-2-etanolamina y la mezcla se calentó a 140°C. Se añadieron 4 g de catalizador Amberlyst y la mezcla se hizo reaccionar durante la noche antes de la filtración y separación del disolvente. Se hicieron reaccionar 230,07 g (0,159 moles) de este material con 47,89 g (0,317 moles) de salicilato de metilo a 142°C durante la noche antes de la adición de 186,02 g
15 de Caromax 20.

La composición 21 se preparó añadiendo 93 ppm de aditivo activo K a un combustible base RF06 que cumplía la especificación proporcionada en la Tabla 2 (Ejemplo 5) anterior, junto con 1 ppm de zinc en forma de neodecanoato de zinc.

20 El rendimiento "mantener limpio" de esta composición se evaluó en un motor diesel moderno utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 10. Los resultados se muestran en la Figura 10. Desgraciadamente, el ensayo no se completó y, por lo tanto, se muestran los resultados de solo 16 horas.

Ejemplo 18

Aditivo L, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó como sigue:

25 Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tiene un peso molecular PIB de 1300 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 10. 20,88 g (0,0142 moles) de este material se mezclaron con 2,2 g (0,0144 moles) de salicilato de metilo y 15,4 g de 2-etilhexanol. La mezcla se calentó a 140°C durante 24 horas.

Ejemplo 19

Aditivo M, un aditivo de sal de amonio cuaternario de la presente invención, se preparó como sigue:

30 Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tiene un peso molecular PIB de 2300 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 10. 23,27 g (0,0094 moles) de este material se mezclaron con 1,43 g (0,0094 moles) de salicilato de metilo y 16,5 g de 2-etilhexanol. La mezcla se calentó a 140°C durante 24 horas.

Ejemplo 20

35 Un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tiene un peso molecular PIB de 750 se hizo reaccionar con dimetilaminopropilamina utilizando un método análogo al descrito en el Ejemplo 10. 31,1 g (0,034 moles) de este material se mezclaron con 5,2 g (0,034 moles) de salicilato de metilo y 24,2 g de 2-etilhexanol. La mezcla se calentó a 140°C durante 24 horas.

Ejemplo 21

40 Se calentaron a 74°C 61,71 g (0,0484 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tenía un peso molecular PIB de 1000. Se añadieron 9,032 g (0,0485 moles) de dibutilaminopropilamina y la mezcla se calentó a 135°C durante 3 horas con separación de agua. Se añadieron 7,24 g (0,0476 mol) de salicilato de metilo y la mezcla se hizo reaccionar durante la noche antes de la adición de 51,33 g de Caromax 20.

Ejemplo 22 (no de acuerdo con la invención)

45 Se calentaron 157,0 g (0,122 moles) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutilo que tenía un peso molecular PIB de 1000 y 2-etilhexanol (123,3 g) a 140°C. Se añadió salicilato de bencilo (28,0 g, 0,123 moles) y la mezcla se agitó a 140°C durante 24 horas.

Ejemplo 23

Se calentaron 18,0 g (0,0138 moles) de aditivo A y 2-etilhexanol (12,0 g) a 140°C. Se añadió 2-nitrobenzoato de metilo (2,51 g, 0,0139 moles) y la mezcla se agitó a 140°C durante 12 horas.

Ejemplo 24

- 5 Se prepararon composiciones de combustible adicionales como se detalla en la tabla 4 mediante la dosificación de aditivos de sal de amonio cuaternario de la presente invención en un combustible base RF06 que cumple la especificación proporcionada en la Tabla 2 (Ejemplo 5) anterior. La eficacia de estas composiciones en tipos de motor más antiguos se evaluó utilizando el método de ensayo CEC N° CEC F-23-A-01 tal como se describe en el Ejemplo 9.

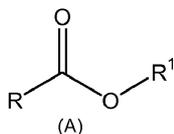
10

Tabla 4

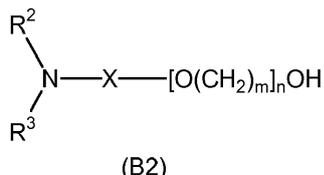
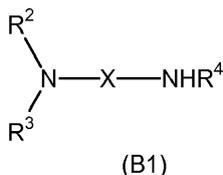
Composición	Aditivo (ppm activo)	XUD-9 % de Pérdida de Flujo Media
	Ninguno	78,5
22	Aditivo H (70ppm)	3,8
23	Aditivo L (42ppm)	1,5
24	Aditivo M (46ppm)	0,5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de combustible diesel que comprende, como un aditivo, una sal de amonio cuaternario formada por la reacción de un compuesto de fórmula (A):



5 y un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2):



10 en donde R es un grupo alquilo, alqueno, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido; R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₂₂, arilo o alquilarilo; R² y R³ son grupos alquilo iguales o diferentes que tienen de 1 a 22 átomos de carbono; X es un grupo alqueno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; n es de 0 a 20; m es de 1 a 5; y R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₂₂; en donde el compuesto de fórmula (A) se selecciona entre oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metilo y salicilato de metilo.

2. Una composición de combustible diesel de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (A) es salicilato de metilo.

15 3. Una composición de combustible diesel de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (A) es oxalato de dimetilo.

4. Una composición de combustible diesel de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde R² y R³ es, cada uno independientemente, alquilo C₁ a C₈ y X es un grupo alqueno que tiene de 2 a 5 átomos de carbono.

20 5. Una composición de combustible diesel de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el agente acilante sustituido con hidrocarbilo se hace reaccionar con un compuesto de diamina de fórmula (B1).

6. Una composición de combustible diesel de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el compuesto de fórmula (B1) es dimetilaminopropilamina.

7. Una composición de combustible diesel de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el agente acilante sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido succínico sustituido con poliisobutenilo.

25 8. Una composición de combustible diesel de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende un aditivo adicional, siendo este aditivo adicional el producto de una reacción de Mannich entre:

- (a) un aldehído;
- (b) una poliamina; y
- (c) un fenol opcionalmente sustituido.

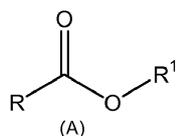
30 9. Una composición de combustible diesel de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el componente (a) comprende formaldehído, el componente (b) comprende una polietilen-poliamina y el componente (c) comprende un monoalquil-fenol para-sustituido.

35 10. Una composición de combustible diesel de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, a la que se ha añadido un catalizador portado por combustible que contiene metales para ayudar a la regeneración de trampas en partículas.

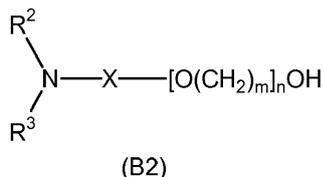
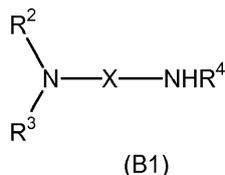
11. Una composición de combustible diesel de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el catalizador se basa en metales seleccionados de hierro, cerio, metales del grupo I y del grupo II, p. ej., calcio y estroncio, como mezclas o solos.

40 12. Una composición de combustible diesel de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el catalizador se selecciona de platino y manganeso.

13. El uso de un aditivo de sal de amonio cuaternario en una composición de combustible diesel para mejorar el rendimiento del motor de un motor diesel cuando se utiliza dicha composición de combustible diesel, en donde la sal de amonio cuaternario se forma por la reacción de un compuesto de fórmula (A):



5 y un compuesto formado por la reacción de un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y una amina de fórmula (B1) o (B2):



10 en donde R es un grupo alquilo, alquenoilo, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido; R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₂₂, arilo o alquilarilo; R² y R³ son grupos alquilo iguales o diferentes que tienen de 1 a 22 átomos de carbono; X es un grupo alquenoilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; n es de 0 a 20; m es de 1 a 5; y R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₂₂; en donde el compuesto de fórmula (A) se selecciona entre oxalato de dimetilo, 2-nitrobenzoato de metilo y salicilato de metilo; y en donde la mejora en el rendimiento se consigue mediante la reducción o la prevención de la formación de depósitos en un motor diesel (rendimiento de "mantener limpio") y/o mediante la separación de depósitos existentes en un motor diesel (rendimiento de "limpieza").

15 14. El uso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la composición de combustible diesel comprende, además, un aditivo formado por una reacción de Mannich entre
(a) un aldehído;
(b) una poliamina; y
(c) un fenol opcionalmente sustituido.

20 15. El uso de una composición de combustible diesel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para mejorar el rendimiento de un motor diesel moderno que tiene un sistema combustible de alta presión de más de 1350 bares y un motor diesel tradicional; en donde el rendimiento de un motor diesel moderno que tiene un sistema de combustible de alta presión se mide mediante una pérdida de potencia en el ensayo DW10 y el rendimiento en un motor tradicional se mide utilizando el ensayo XUD9.

25 16. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, para proporcionar un rendimiento de "limpieza".

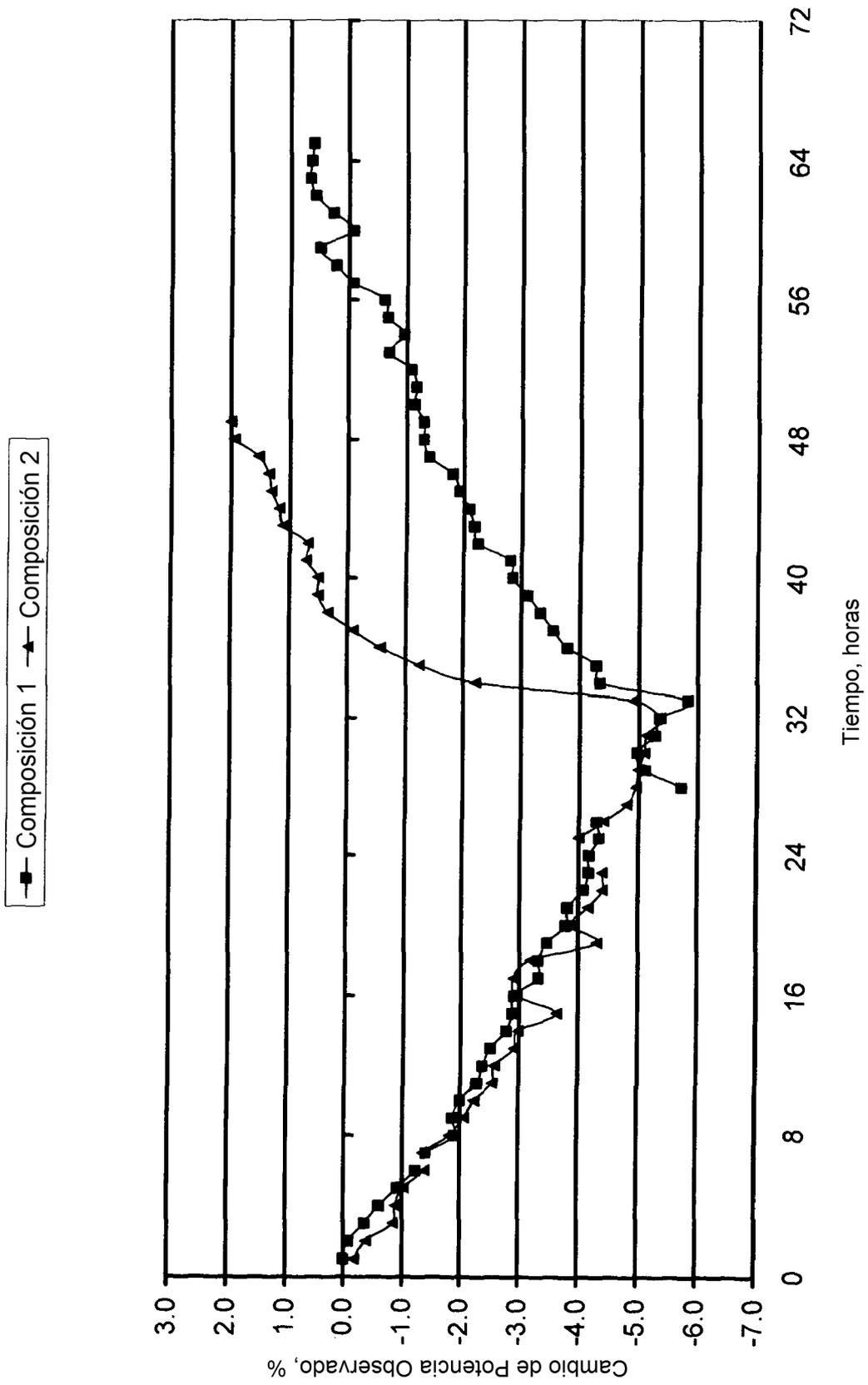


Figura 1

—◆— Composición 3

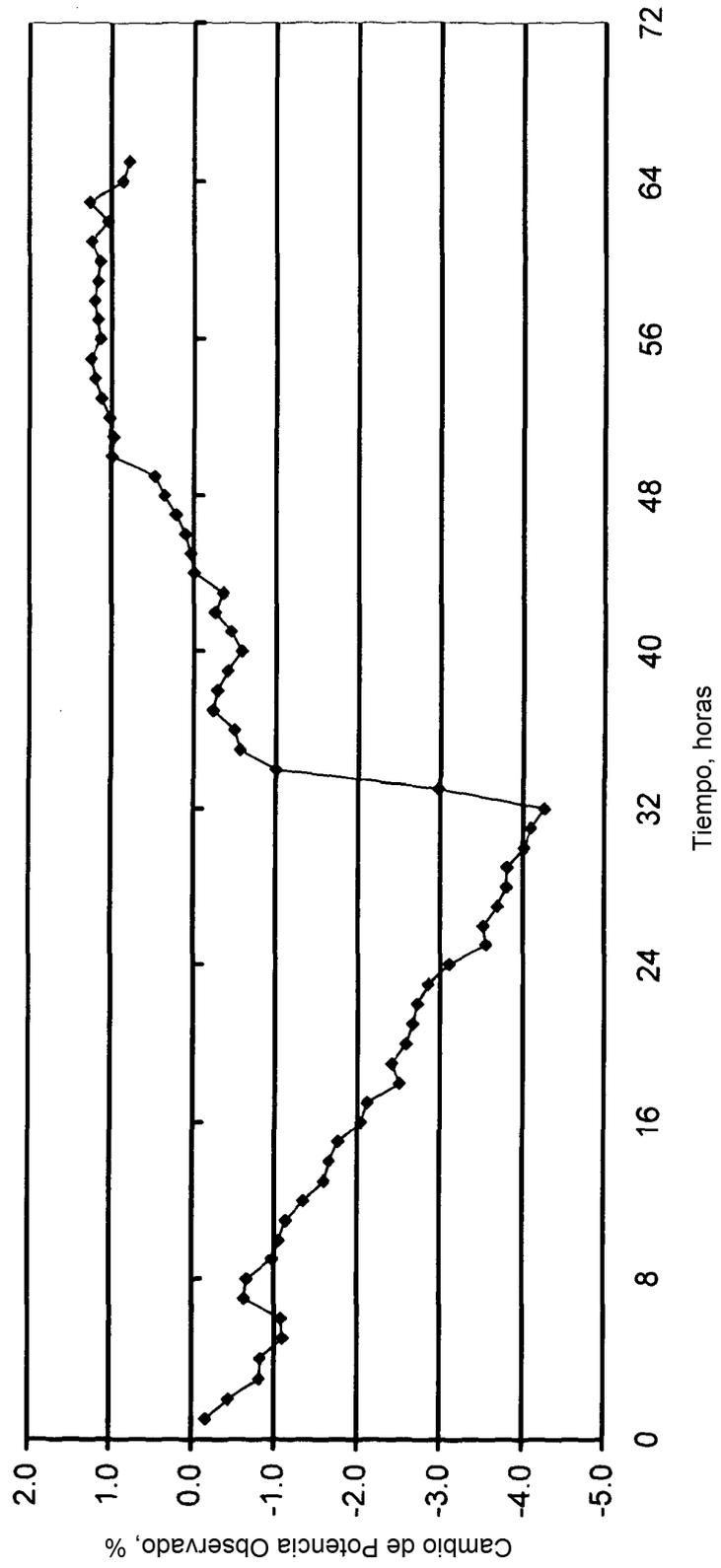


Figura 2

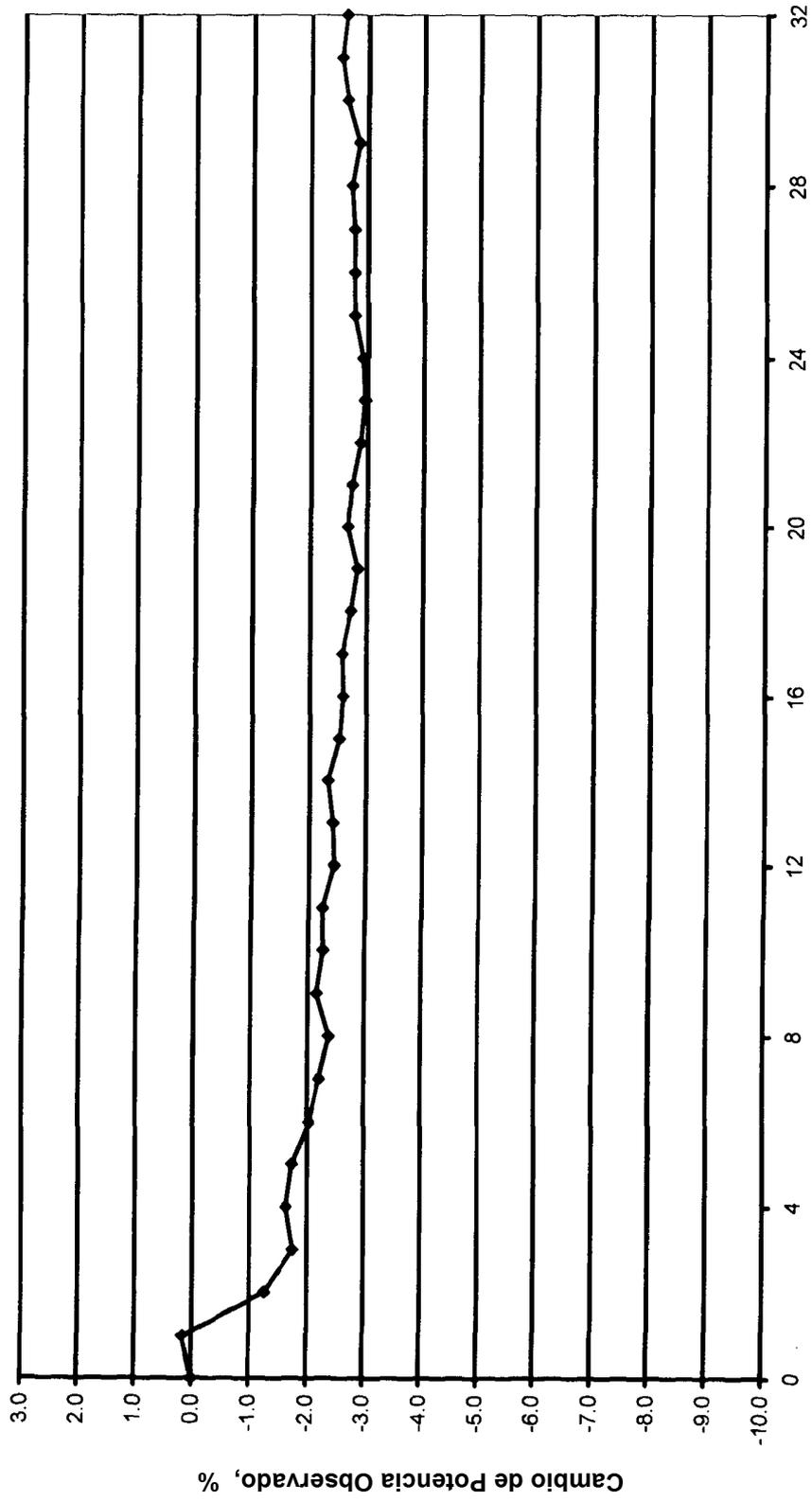


Figura 3

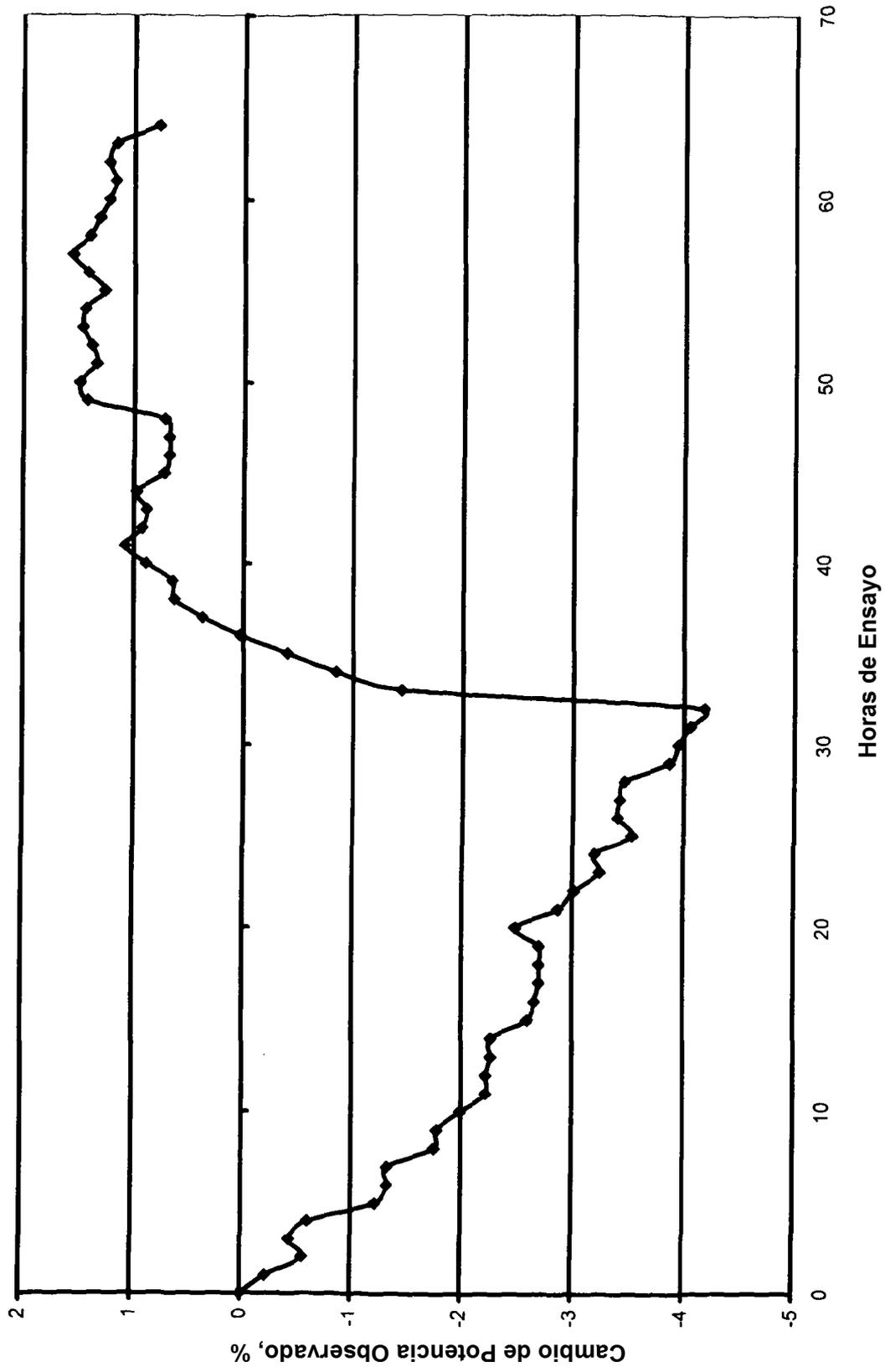


Figura 4

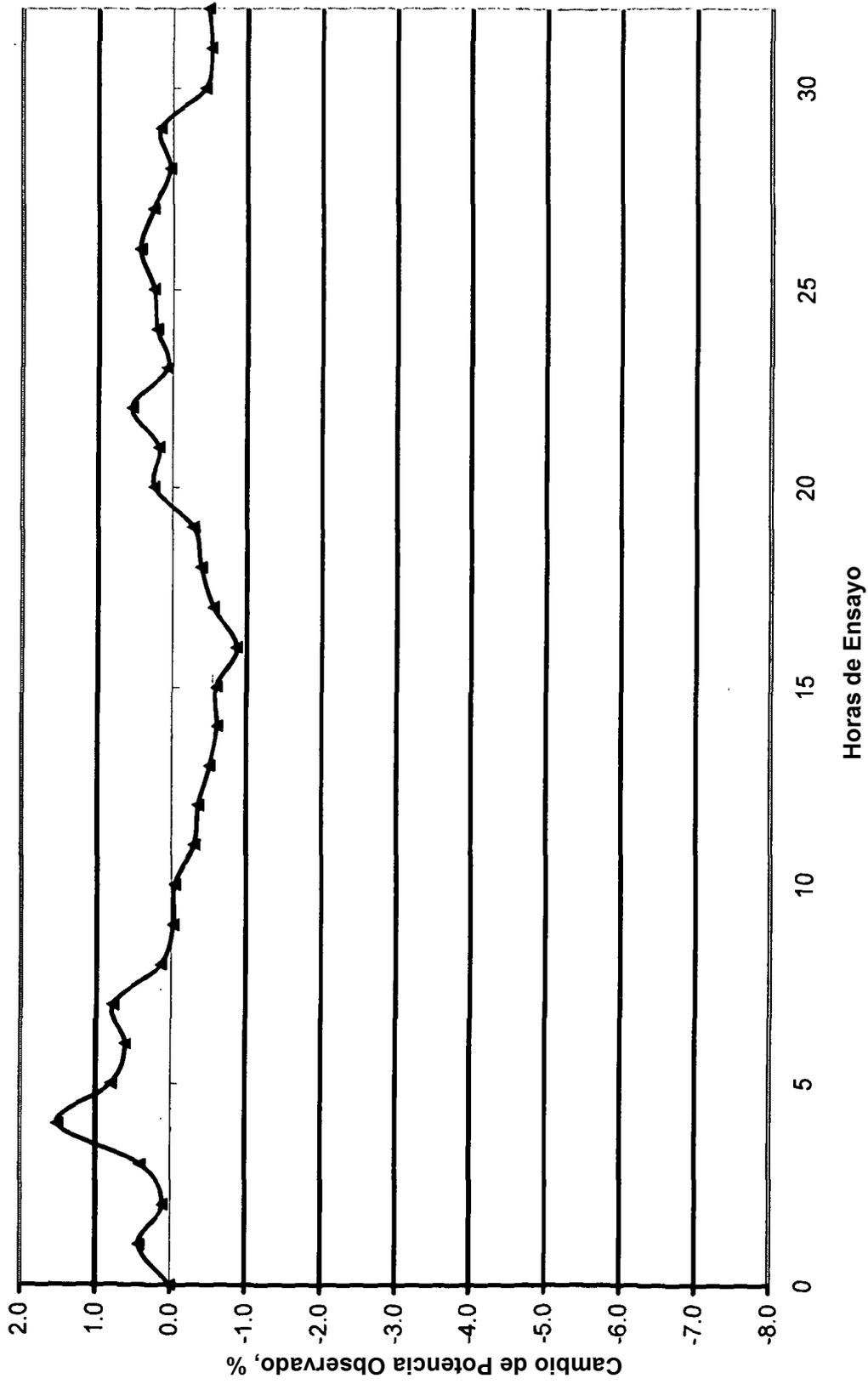
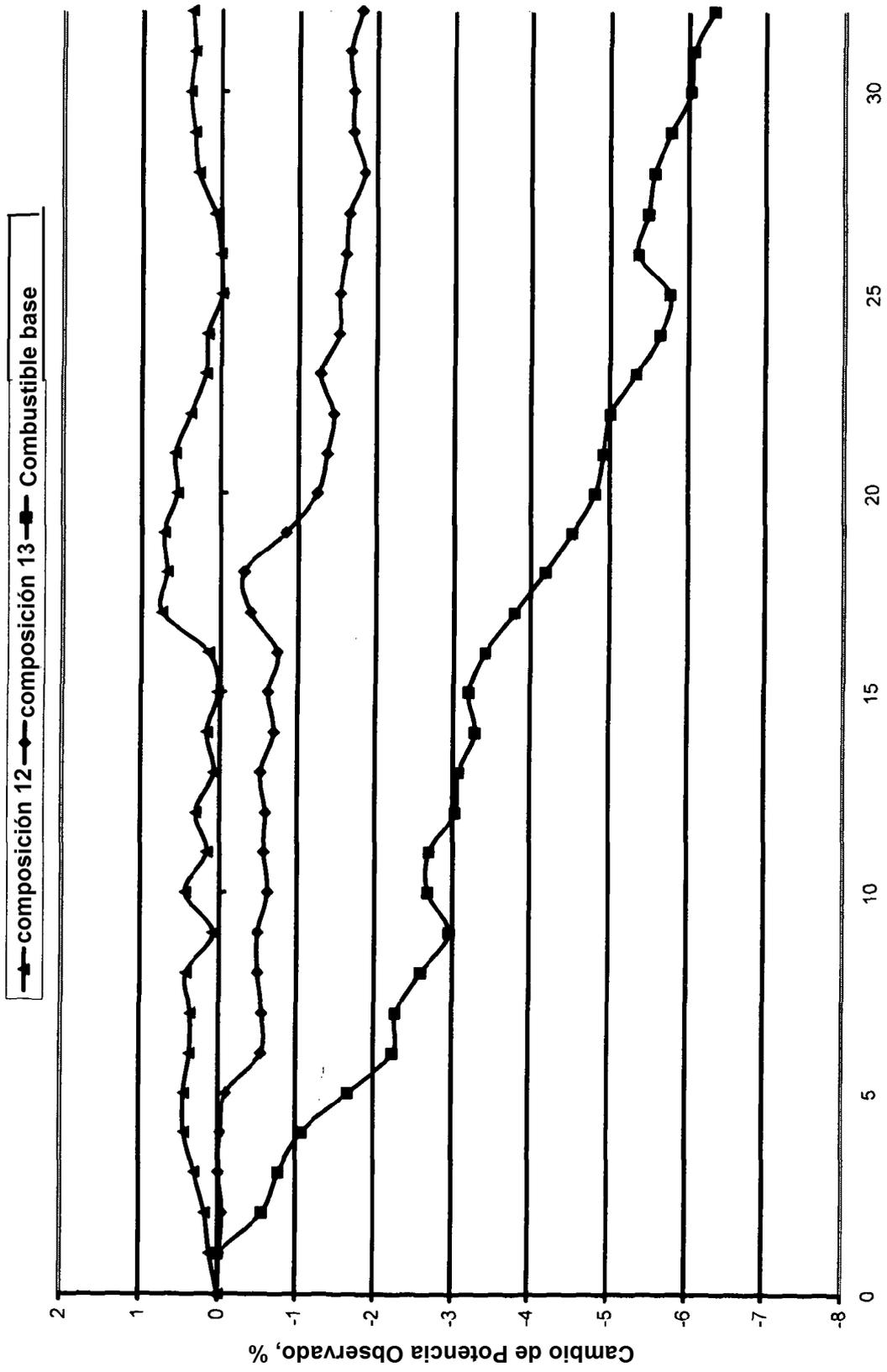
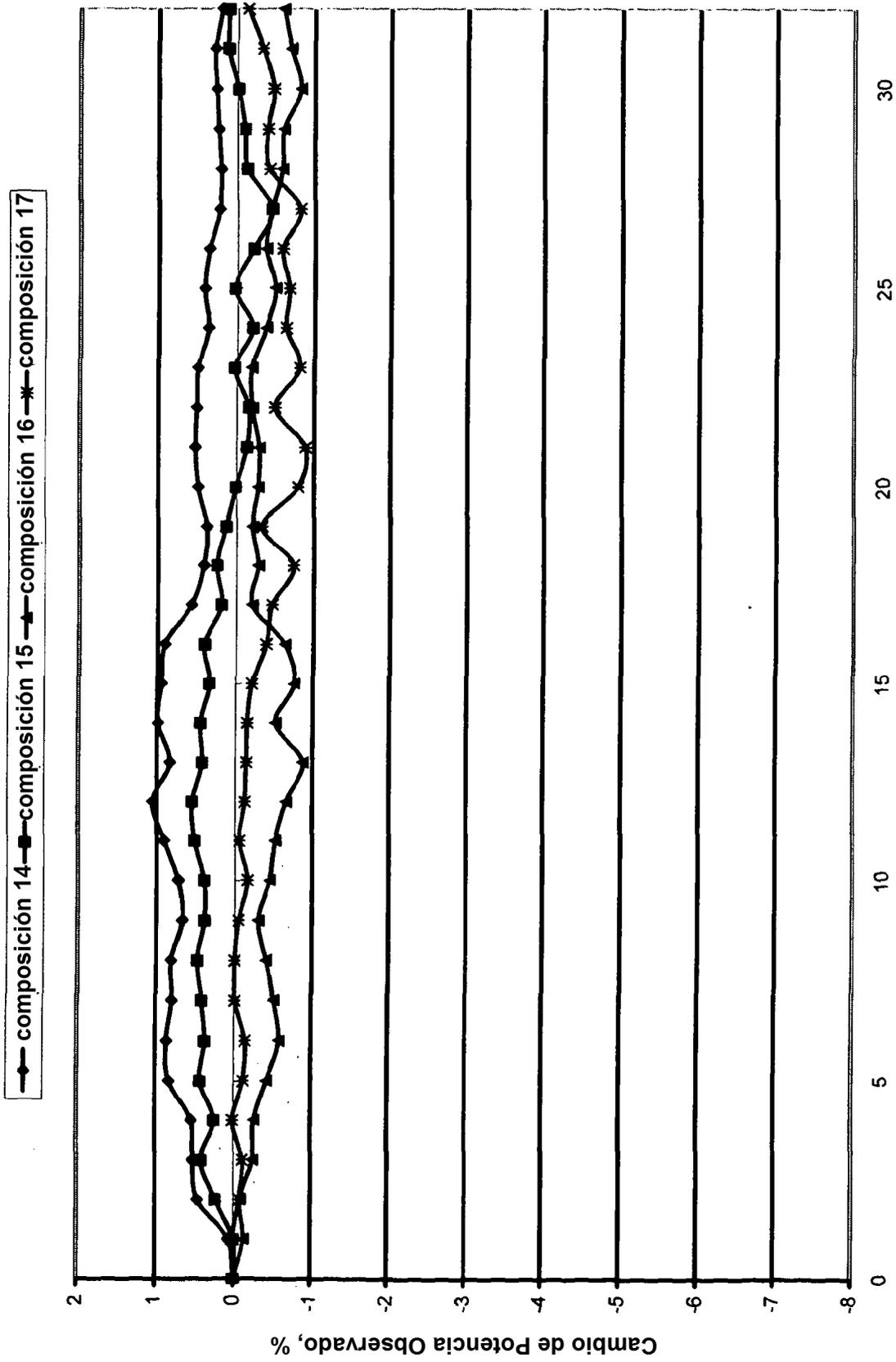


Figura 5



Horas de Ensayo

Figura 6



Horas de Ensayo

Figura 7

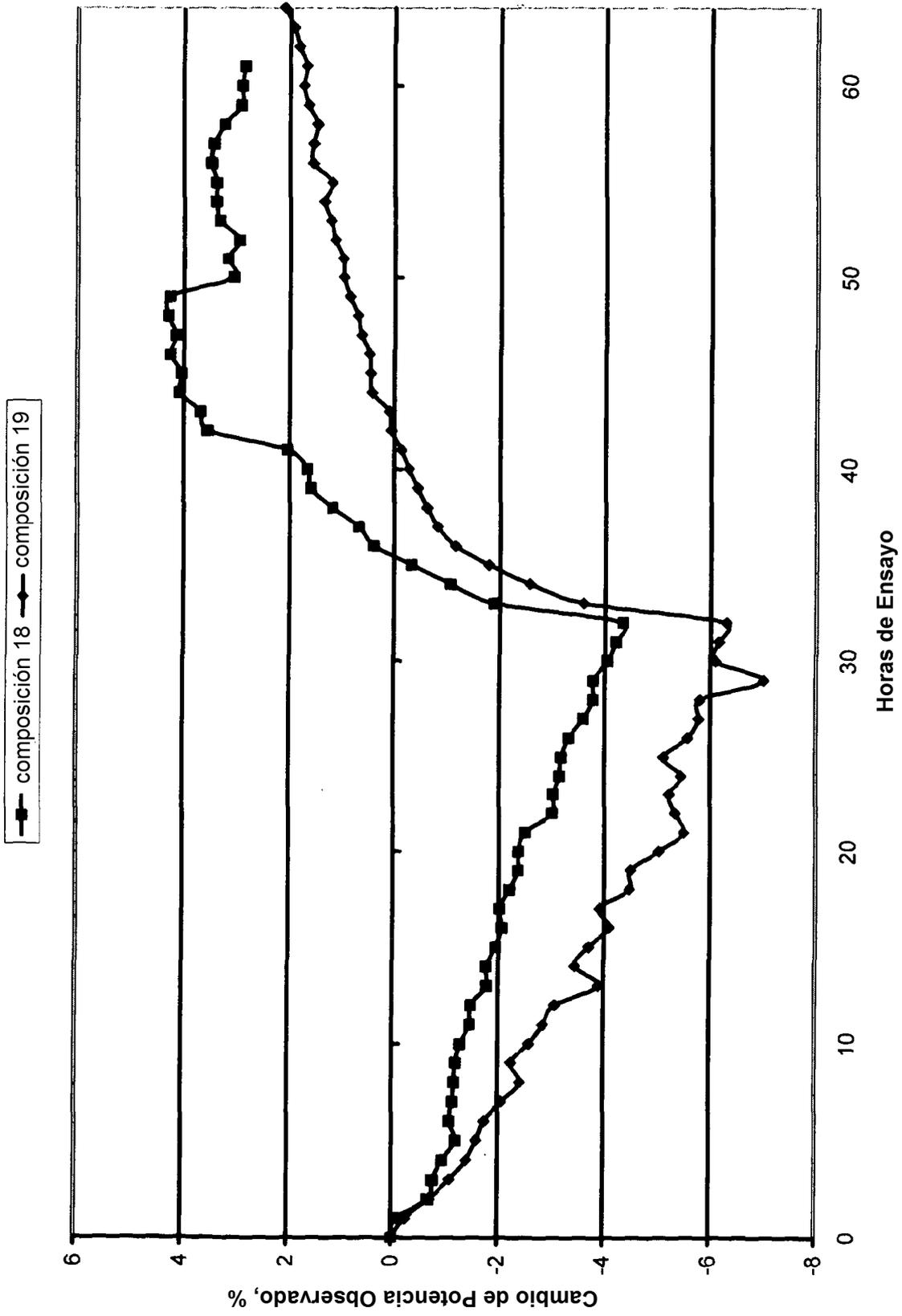


Figura 8

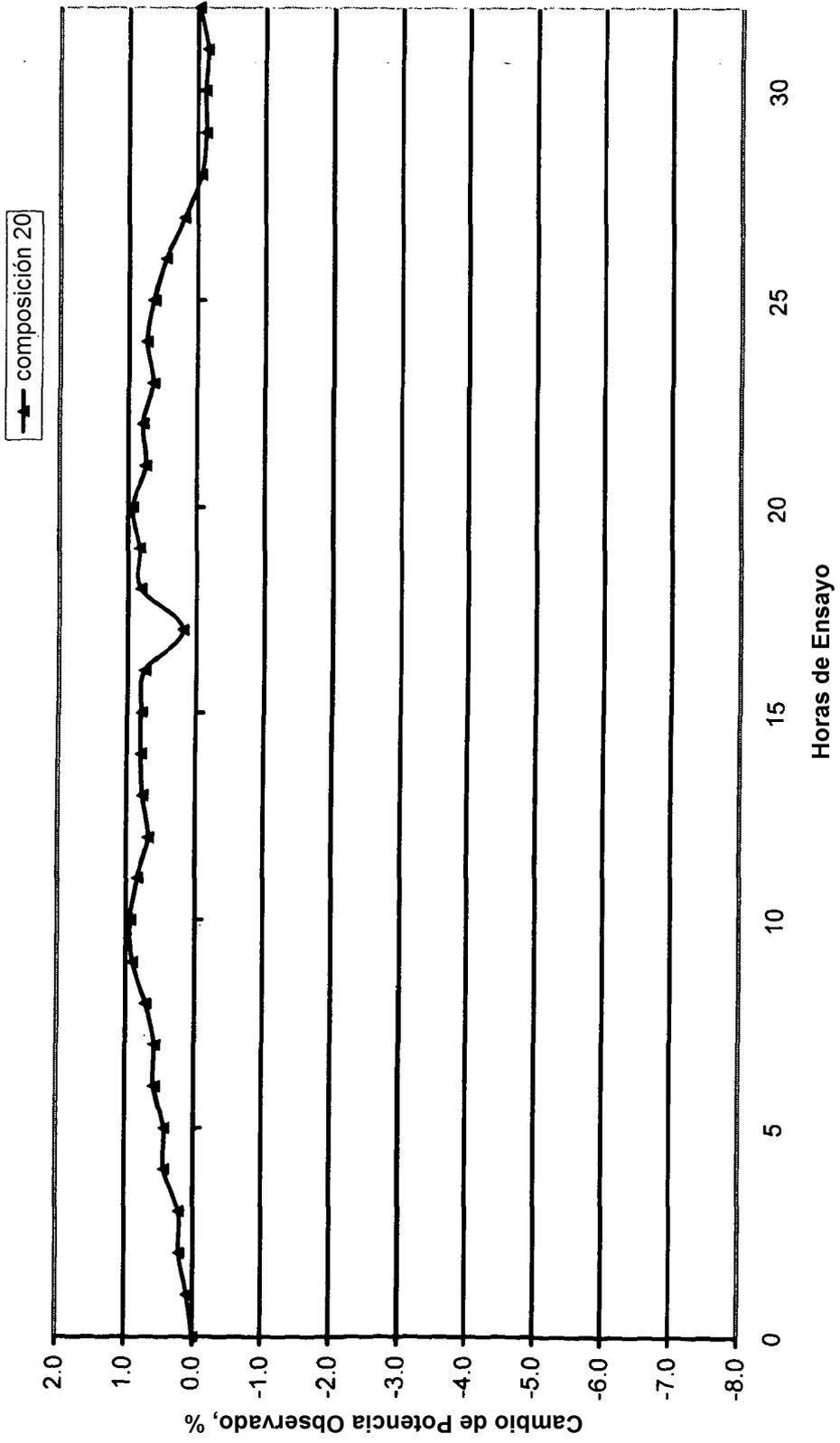


Figura 9

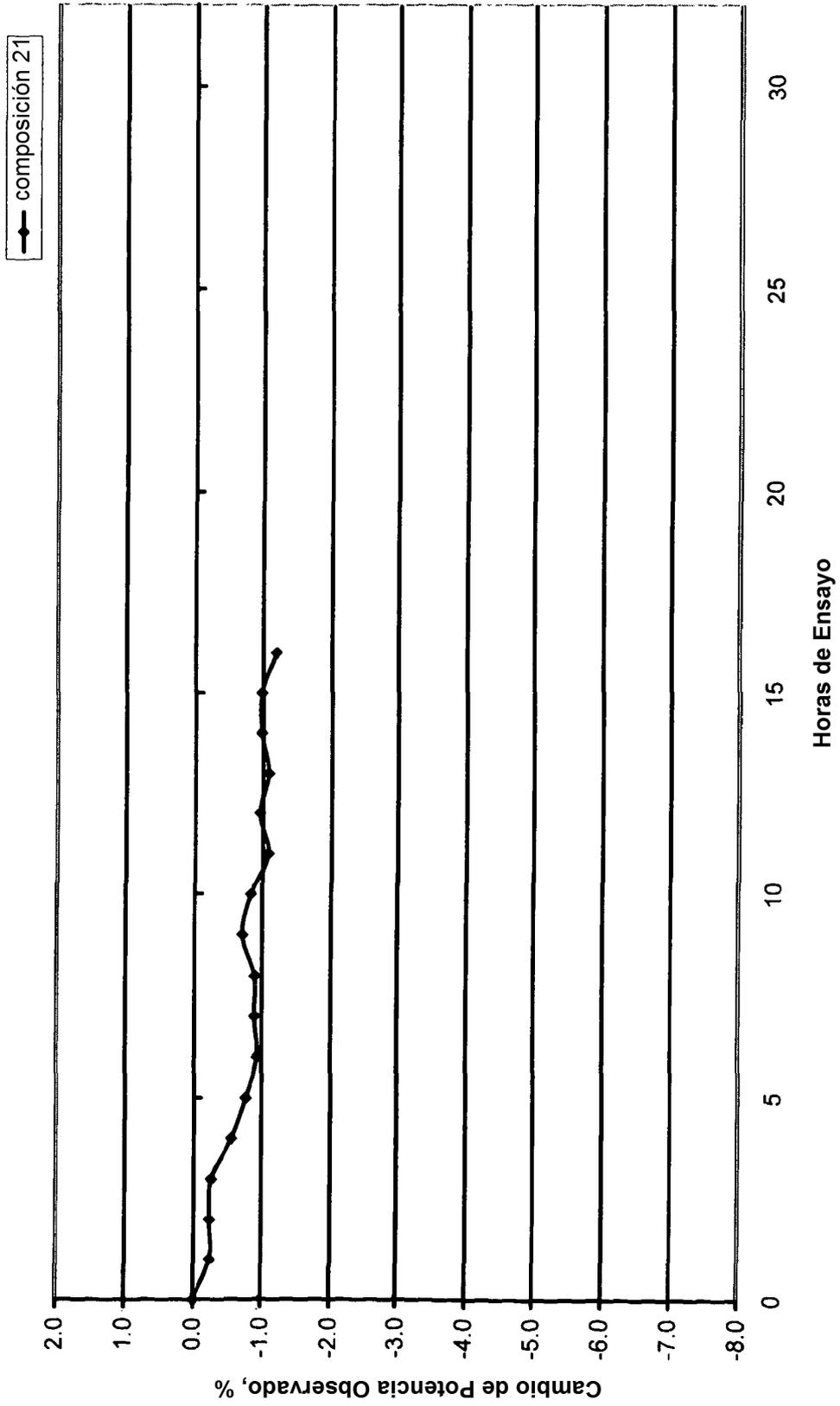


Figura 10