

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 116**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/22** (2006.01)

**C10L 1/222** (2006.01)

**C10L 10/18** (2006.01)

**C10L 10/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2008** **PCT/GB2008/050864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2009** **WO09040582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2008** **E 08806680 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 2220199**

54 Título: **Uso de un aditivo en un combustible diésel**

30 Prioridad:

**27.09.2007 GB 0718858**  
**09.05.2008 GB 0808404**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**06.09.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REID, JACQUELINE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 724 116 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

Uso de un aditivo en un combustible diésel

5 La presente invención se refiere al uso de aditivos para composiciones de combustibles diésel, en motores diésel con sistemas de combustible de alta presión.

Debido a la demanda de los consumidores y la legislación, los motores diésel se han hecho en los últimos años muchos más eficaces energéticamente, muestran un rendimiento mejorado y tienen emisiones reducidas.

10 Estas mejoras en el rendimiento y las emisiones se han llevado a cabo mediante mejoras en los procesos de combustión. Para alcanzar la atomización del combustible necesaria para esta combustión mejorada, se ha desarrollado un equipo de inyección de combustible que usa presiones de inyección superiores y diámetros inferiores de los orificios de las toberas inyectoras de combustible. La presión del combustible en la tobera de inyección está ahora comúnmente por encima de 1500 bar ( $1,5 \times 10^8$  Pa). Para alcanzar estas presiones, el trabajo  
15 que se debe ejercer sobre el combustible también incrementa la temperatura del combustible. Estas altas presiones y temperaturas también pueden provocar la degradación del combustible.

Motores diésel que tienen sistemas de combustible a alta presión pueden incluir pero no se limitan a motores diésel de vehículos pesados y motores diésel para coches de pasajeros más pequeños. Motores diésel para vehículos  
20 pesados pueden incluir motores muy potentes tales como diésel MTU serie 4000 que tiene 20 variantes de cilindros con una potencia desarrollada de hasta 4300 kW o motores tales como el Renault dXi 7 que tiene 6 cilindros y una potencia desarrollada alrededor de 240kW. Un motor diésel para coches de pasajeros típico es el Peugeot DW10 que tiene 4 cilindros y una potencia desarrollada de 100 kW o menos dependiendo de la variante.

25 En todos los motores diésel relacionados con esta invención, una característica común es un sistema de combustible de alta presión. Típicamente, se usan presiones por encima de 1350 bar ( $1,35 \times 10^8$  Pa), pero a menudo pueden existir presiones de hasta 2000 bar ( $2 \times 10^8$  Pa) o más.

30 Dos ejemplos no limitativos de estos sistemas de combustible de alta presión 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 unitario que integra la bomba de alta presión y la válvula de inyección de combustible en un dispositivo, que alcanza las presiones de inyección más altas posibles que superan 2000 bar ( $2 \times 10^8$  Pa). En ambos sistemas, al presurizar el combustible, el combustible se calienta, a menudo hasta temperaturas de alrededor de 100°C o más.  
35

En sistemas de conducto común, el combustible se almacena a alta presión en el conducto acumulador central o acumuladores separados antes se aportarse a los inyectores. A menudo, algo del combustible calentado se devuelve a la zona 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 a fin de generar las altas presiones  
40 de inyección. Esto incrementa a su vez la temperatura del combustible.

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 tan alta como 250 - 350°C. Así, el combustible se somete a estrés a presiones de 1350 bar ( $1,35 \times 10^8$  Pa) a más de 2000 bar ( $2 \times 10^8$  Pa) y temperaturas de alrededor de 100°C a 350°C antes de la inyección, recirculándose a veces dentro del sistema de combustible incrementando así el tiempo durante el cual el combustible experimenta estas condiciones.  
45

Un problema común con los motores diésel es el ensuciamiento del inyector, particularmente el cuerpo del inyector y la tobera del inyector. El ensuciamiento también se puede producir en el filtro del combustible. El ensuciamiento de la tobera del inyector se produce cuando la tobera se bloquea con depósitos procedentes del combustible diésel. El ensuciamiento de los filtros de combustible puede estar relacionado con la recirculación del combustible al depósito de combustible. Los depósitos se incrementan con la degradación del combustible. Los depósitos pueden tomar la forma de residuos carbonosos de tipo coque o residuos pegajosos o gomosos. En algunas situaciones, dosis de tratamiento con aditivo muy altas pueden conducir a un incremento de los depósitos. Los combustibles diésel se hacen más y más inestables cuanto más se calientan, particularmente si se calientan bajo presión. Así, los motores diésel que tienen sistemas de combustible de alta presión pueden provocar un incremento de la degradación del combustible.  
50

60 El problema del ensuciamiento de los inyectores se puede producir cuando se usa cualquier tipo de combustibles diésel. Sin embargo, algunos combustibles pueden ser particularmente propensos a provocar ensuciamiento o el ensuciamiento se puede producir más rápidamente cuando se usan estos combustibles. Por ejemplo, se ha encontrado que los combustibles que contienen biodiésel producen más fácilmente ensuciamiento de los inyectores. Los combustibles diésel que contienen especies metálicas también pueden conducir a un incremento de los

depósitos. Las especies metálicas se pueden añadir deliberadamente a un combustible en composiciones aditivas o pueden estar presentes como especies contaminantes.

La contaminación se produce si especies metálicas procedentes de los sistemas de distribución de combustible, los sistemas de distribución de vehículo, los sistemas de combustible del vehículo, otros componentes metálicos y aceites lubricantes se disuelven o dispersan en el combustible.

Los metales de transición, en particular, provocan un incremento de los depósitos, especialmente especies de cobre y cinc. Típicamente, estas pueden estar presentes a niveles de unas pocas ppb (partes por billón) hasta 50 ppm, pero se cree que los niveles que es probable que provoquen problemas son de 0,1 a 50 ppm, por ejemplo de 0,1 a 10 ppm.

Cuando los inyectores se bloquean o se bloquean parcialmente, el aporte de combustible es menos eficaz y hay una mezcla pobre del combustible con el aire. Con el tiempo, esto conduce a una pérdida en la potencia del motor, un incremento de emisiones de escape y una escasa economía del combustible.

A medida que se reduce el tamaño de la tobera del inyector, el impacto relativo de la acumulación de depósitos se hace más significativo. Por simple aritmética, una capa de 5 µm de depósito dentro de un orificio de 500 µm reduce la superficie de flujo en 4%, mientras que la misma capa de 5 µm de depósito en un orificio de 200 µm reduce la superficie de flujo en 9,8%.

En la actualidad, detergentes que contienen nitrógeno se pueden añadir a un combustible diésel para reducir la coquificación. Detergentes que contienen nitrógeno típicos son los formados mediante la reacción de un derivado de ácido succínico sustituido con poliisobutileno con una polialquilenpoliamina. Sin embargo, los motores más nuevos que incluyen toberas de inyectores más finas son más sensibles y los combustibles diésel actuales pueden no ser adecuados para el uso con los nuevos motores que incorporan estos orificios de tobera más pequeños.

A fin de mantener el rendimiento con motores que contienen estos orificios de tobera más pequeños, se necesitaría usar dosis de tratamiento muy superiores de los aditivos existentes. Esto es ineficaz y costoso, y en algunos casos las dosis de tratamiento muy altas también pueden provocar ensuciamiento.

El documento US20050215441 divulga el uso de 5 tipos de aditivos diferentes en motores diésel que funcionan por encima de 1350 bar.

El documento WO90/06982 describe minimizar la formación de color en fuelóleos de destilado medio al tratar el fuelóleo con un compuesto que contiene hidroxilo aromático que está sustituido con hidrocarbilo, y se hace reaccionar con una poliamina y un aldehído o una cetona.

El documento EP1705234 describe el uso de aditivos detergentes para reducir o prevenir la formación de depósitos en los sistemas de inyección de motores diésel de inyección directa y en particular en sistemas de inyección de conducto común.

El documento WO00/09634 describe composiciones de combustible diésel que comprenden un combustible diésel y una hidrocarbílaminas que tiene un contenido de nitrógeno de 3% m/m o más.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un aditivo en una composición de combustible diésel para mejorar el rendimiento del motor de un motor diésel con un sistema de combustible a alta presión que usa dicha composición de combustible diésel, en donde el aditivo es el producto de una reacción de Mannich entre: (a) un aldehído; (b) una poliamina; y (c) un fenol opcionalmente sustituido, en donde el o cada sustituyente del componente (c) tiene un peso molecular medio de menos de 250; y en donde el motor tiene una presión por encima de 1350 bar.

Preferiblemente, las moléculas del producto aditivo mejorador del rendimiento tienen un peso molecular medio de menos de 10000, preferiblemente menos de 7500, preferiblemente menos de 2000, más preferiblemente menos de 1500, preferiblemente menos de 1300, por ejemplo menos de 1200, preferiblemente menos de 1100, por ejemplo menos de 1000.

Preferiblemente, el producto aditivo mejorador del rendimiento tiene un peso molecular de menos de 900, más preferiblemente menos de 850 y lo más preferiblemente menos de 800.

Cualquier aldehído se puede usar como el componente de aldehído (a). 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. Lo más preferiblemente, el aldehído es formaldehído.

El componente de poliamina (b) se puede seleccionar de cualquier compuesto que incluya dos o más grupos amina. Preferiblemente, la poliamina es una polialquilenpoliamina. Preferiblemente, la poliamina es una polialquilenpoliamina en la que el componente de alquileo 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 polietilenpoliamina.

5 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 o en algunos casos de 3 a 8 átomos de nitrógeno.

10 En realizaciones especialmente preferidas, 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.

Así, los reaccionantes de poliamina usados para elaborar los productos de reacción de Mannich de la presente invención incluyen preferiblemente un residuo de etilendiamina opcionalmente sustituido.

15 Preferiblemente, al menos uno de  $R^1$  y  $R^2$  es hidrógeno. Preferiblemente tanto  $R^1$  como  $R^2$  son hidrógeno.

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

20 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.

25 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 de hidrógeno y un resto alquilo  $C(1-6)$  opcionalmente sustituido.

30 En compuestos particularmente preferidos, cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  es hidrógeno y  $R^6$  es un sustituyente alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente,  $R^6$  es un resto alquilo  $C(1-6)$  opcionalmente sustituido.

35 Este resto alquilo puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados de hidroxilo, amino (especialmente amino no sustituido;  $-NH-$ ,  $-NH_2$ ), sulfo, sulfoxi, alcoxi  $C(1-4)$ , nitro, halo (especialmente cloro o fluoro) y mercapto.

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

40 Sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  o  $R^6$  especialmente preferidos son hidroxi-alquilo  $C(1-4)$  y amino-alquilo( $C(1-4)$ ), especialmente  $HO-CH_2-CH_2-$  y  $H_2N-CH_2-CH_2-$ .

Adecuadamente, la poliamina incluye solamente funcionalidad amina o funcionalidades amina y alcohol.

45 La poliamina se puede seleccionar, por ejemplo, de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, propano-1,2-diamina, 2(2-amino-etilamino)etanol y  $N^1,N^1$ -bis(2-aminoetil)etilendiamina ( $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ ). Lo más preferiblemente, la poliamina comprende tetraetilenpentamina o especialmente etilendiamina.

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

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

60 Cada resto fenol puede estar sustituido en orto, meta o para con el residuo de aldehído/amina. Los compuestos en los que el residuo de aldehído está sustituido en orto o para son los más comúnmente formados. Pueden resultar mezclas de compuestos. En realizaciones preferidas, el fenol de partida está sustituido en para y así resulta el producto sustituido en orto.

65 El fenol puede estar sustituido con cualquier grupo común, por ejemplo uno o más de un grupo alquilo, un grupo alqueniilo, 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 alquilmecapto, un grupo alquilsulfoxi, un grupo sulfoxi, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo amina sustituido o no sustituido o un grupo nitro.

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

Preferiblemente, el componente (c) comprende un fenol sustituido con alquilo en el que el fenol soporta 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.

Preferiblemente, el o cada sustituyente alquilo del componente (c) tiene de 6 a 18 átomos, 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.

El o cada sustituyente del componente fenólico (c) tiene un peso molecular de menos de 250 y lo más preferiblemente menos de 200. El o cada sustituyente del componente fenólico (c) puede tener adecuadamente un peso molecular de, por ejemplo, 150 a 200.

Las moléculas del componente (c) tienen preferiblemente un peso molecular de media de menos de 1800, preferiblemente menos de 800, preferiblemente menos de 500, más preferiblemente menos de 450, preferiblemente menos de 400, preferiblemente menos de 350, más preferiblemente menos de 325, preferiblemente menos de 300 y lo más preferiblemente menos de 275.

Los componentes (a), (b) y (c) pueden comprender cada uno una mezcla de compuestos y/o una mezcla de isómeros.

El aditivo mejorador del rendimiento de la presente invención es preferiblemente el producto de reacción obtenido al hacer 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.

Para formar el aditivo mejorador del rendimiento de la presente invención, los componentes (a) y (b) se hacen reaccionar preferiblemente en una relación molar de 4:1 a 1:1 (aldehído:poliamina), preferiblemente de 2:1 a 1:1.

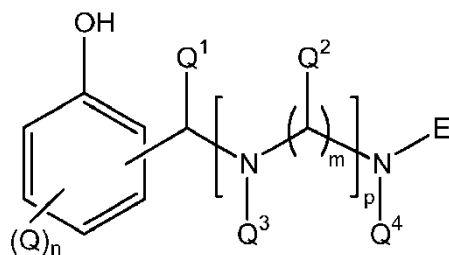
Para formar un aditivo mejorador del rendimiento preferido de la presente invención, la relación molar de componente (a) a componente (c) en la mezcla de reacción es preferiblemente al menos 0,75:1, preferiblemente de 0,75:1 a 4:1, preferiblemente de 1:1 a 4:1, más preferiblemente de 1:1 a 2:1. Puede haber un exceso de aldehído. En realizaciones preferidas, la relación molar de componente (a) a componente (c) es aproximadamente 1:1, por ejemplo de 0,8:1 a 1,5:1 o de 0,9:1 a 1,25:1.

Para formar un aditivo mejorador del rendimiento preferido de la presente invención, la relación molar de componente (c) a componente (b) en la mezcla de reacción usada para preparar el aditivo mejorador del rendimiento es preferiblemente al menos 1,5:1, más preferiblemente al menos 1,6:1, más preferiblemente al menos 1,7:1, por ejemplo al menos 1,8:1, preferiblemente al menos 1,9:1. La relación molar de componente (c) a componente (b) puede ser de hasta 5:1; por ejemplo, puede ser de hasta 4:1, o hasta 3,5:1. Adecuadamente, es de hasta 3,25:1, hasta 3:1, hasta 2,5:1, hasta 2,3:1 o hasta 2,1:1.

Compuestos preferidos usados en la presente invención se forman típicamente al hacer 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); preferiblemente aproximadamente 2:1:2 (a : b : c). Estos se conocen comúnmente en la técnica como productos de reacción de Mannich bis. La presente invención proporciona así una composición de combustible diésel que comprende un aditivo mejorador del rendimiento formado por el producto de reacción de Mannich bis de un aldehído, una poliamina y un fenol opcionalmente sustituido, en la que se cree que una proporción valiosa de las moléculas del aditivo mejorador del rendimiento están en la forma de un producto de reacción de Mannich bis.

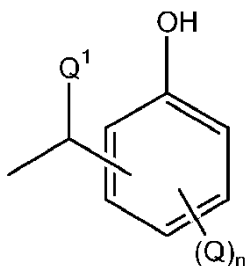
En otras realizaciones preferidas, el aditivo mejorador del rendimiento incluye el producto de reacción de 1 mol de aldehído con un mol de poliamina y un mol de fenol. El aditivo mejorador del rendimiento puede contener una mezcla de compuestos resultante de la reacción de los componentes (a), (b), (c) en una relación molar 2:1:2 y una relación molar 1:1:1. Alternativamente o adicionalmente, el aditivo mejorador del rendimiento puede incluir compuestos resultantes de la reacción de 1 mol de fenol opcionalmente sustituido con 2 moles de aldehído y 2 moles de poliamina.

Se cree que los productos de reacción de esta invención se definen mediante la fórmula general X



X

5 donde E representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula



10 donde el/cada Q se selecciona independientemente de un grupo alquilo opcionalmente sustituido, Q<sup>1</sup> es un residuo del componente de aldehído, m es de 1 a 6, n es de 0 a 4, p es de 0 a 12, Q<sup>2</sup> se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo opcionalmente sustituido, Q<sup>3</sup> se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo opcionalmente sustituido, y Q<sup>4</sup> se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo opcionalmente sustituido; con la condición de que cuando p sea 0, Q<sup>4</sup> sea un grupo alquilo sustituido con amino.

15 n puede ser 0, 1, 2, 3 o 4. Preferiblemente, n es 1 o 2, lo más preferiblemente 1.

m es preferiblemente 2 o 3, pero puede ser mayor y el grupo alquileo puede ser de cadena lineal o ramificado. Los más preferiblemente, m es 2.

20 Q es preferiblemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido que tiene hasta 30 carbonos. Q puede estar sustituido con residuos halo, hidroxilo, amino, sulfoxilo, mercapto, nitro, arilo o puede incluir uno o más dobles enlaces. Preferiblemente, Q es un grupo alquilo simple que consiste esencialmente en átomos de carbono e hidrógeno y predominantemente es saturado. Preferiblemente, Q tiene de 5 a 20, más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, Q es una cadena alquílica de 12 átomos de carbono.

25 Q<sup>1</sup> puede ser cualquier grupo adecuado. Se puede seleccionar de un grupo arilo, alquilo o alquínilo opcionalmente sustituido con halo, hidroxilo, nitro, amino, sulfoxilo, mercapto, alquilo, arilo o alquénilo. Preferiblemente, Q<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, por ejemplo un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, Q<sup>1</sup> es hidrógeno.

30 Preferiblemente, p es de 0 a 7, más preferiblemente de 0 a 6, lo más preferiblemente de 0 a 4.

35 Las poliaminas usadas para formar los productos de reacción de Mannich de la presente invención pueden ser de cadena lineal o ramificada, aunque la versión de cadena lineal se muestra en la fórmula X. En realidad, es probable que esté presente alguna ramificación. El experto en la técnica también apreciará que aunque en la estructura mostrada en la fórmula X dos átomos de nitrógeno terminales pueden estar unidos al fenol o los fenoles a través de un residuo o residuos de aldehído, también es posible que los restos de amina secundaria internos dentro de la cadena de poliamina puedan reaccionar con el aldehído y así resulte un producto isómero diferente.

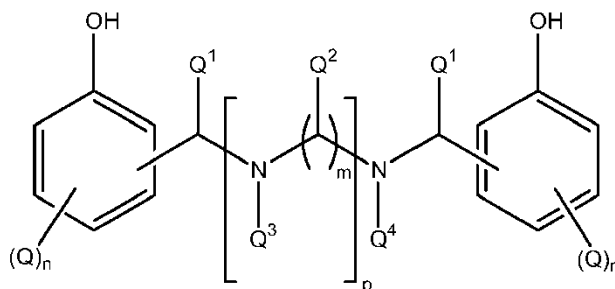
40 Cuando un grupo Q<sup>2</sup> no es hidrógeno, puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado. El grupo alquilo puede estar opcionalmente sustituido. Este grupo alquilo puede incluir típicamente uno o más sustituyentes amino y/o hidroxilo.

45 Cuando Q<sup>3</sup> no es hidrógeno, puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado. El grupo alquilo puede estar opcionalmente sustituido. Este grupo alquilo puede incluir típicamente uno o más sustituyentes amino y/o hidroxilo.

Cuando Q<sup>4</sup> no es hidrógeno, puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado. El grupo alquilo puede estar opcionalmente sustituido. Este grupo alquilo puede incluir típicamente uno o más sustituyentes amino y/o hidroxilo.

Sin embargo, según se apunta anteriormente, cuando  $p$  es 0,  $Q^4$  es un grupo alquilo sustituido con amino. Adecuadamente,  $Q^4$  comprende el residuo de una poliamina, según se define en la presente como componente (b).

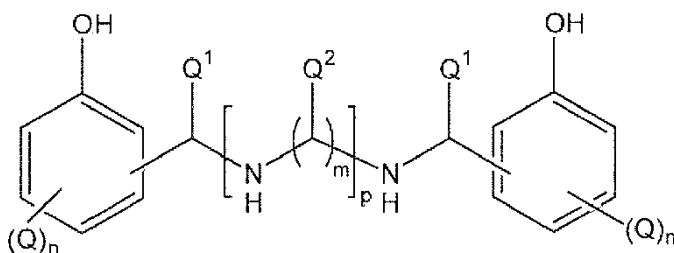
El aditivo mejorador del rendimiento de la presente invención incluye adecuadamente compuestos de fórmula X anteriores, formados mediante la reacción de dos moles de aldehído con un mol de poliamina y dos moles de fenol opcionalmente sustituido. Se cree que estos compuestos se ajustan a la definición de la fórmula



XI

donde  $Q$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ ,  $m$ ,  $n$  y  $p$  son como se definen anteriormente. Preferiblemente, los compuestos de fórmula XI formados mediante la reacción de dos moles de aldehído con un mol de poliamina y dos moles de fenol opcionalmente sustituido proporcionan al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, y preferiblemente al menos 80% en peso, del aditivo mejorador del rendimiento. También puede haber otros compuestos presentes, por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de aldehído con un mol de poliamina y un mol de fenol, o el producto de reacción de 1 mol de fenol con 2 moles de aldehído y 2 moles de poliamina. Sin embargo, estos otros compuestos están presentes en una cantidad total de menos de 60% en peso, preferiblemente menos de 50% en peso, preferiblemente menos de 50% en peso, preferiblemente menos de 40% en peso, preferiblemente menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, del aditivo mejorador del rendimiento.

Una forma de producto de Mannich bis preferido es cuando dos residuos de aldehído-fenol opcionalmente sustituidos están conectados a diferentes átomos de nitrógeno que son parte de una cadena entre los residuos de aldehído-fenol opcionalmente sustituidos, según se muestra en la Fórmula XII

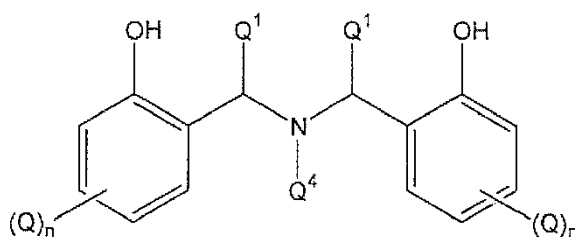


XII

en la que  $Q$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $m$  y  $n$  son como se definen anteriormente y  $p$  es de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 7, preferiblemente de 1 a 6, lo más preferiblemente de 1 a 4. Así, los compuestos de fórmula XII son un subgrupo de compuestos de fórmula XI en la que  $Q^3 = Q^4 =$  hidrógeno, y  $p$  no es 0 (cero).

Una clase especial de productos de reacción de Mannich bis son productos de Mannich bis con puente, en los que un solo átomo de nitrógeno está enlazado a dos residuos de aldehído-fenol opcionalmente sustituidos, por ejemplo grupos fenol- $CH_2$  opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, el átomo de nitrógeno soporta los residuos de un grupo etilendiamina opcionalmente sustituido.

Gráficamente, se cree que los compuestos resultantes preferidos son como los mostrados en la Figura XIII



XIII

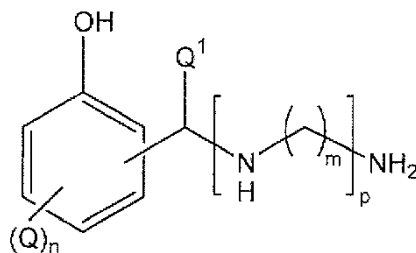
en la que Q, Q¹ y n son como se definen anteriormente y Q⁴ es preferiblemente el residuo de una poliamina, que se describe en la presente como componente (b); preferiblemente una polietilenpoliamina, lo más preferiblemente un resto de etilendiamina opcionalmente sustituido, según se describe anteriormente. Así, los compuestos de fórmula XIII son un subgrupo de compuestos de fórmula X, en la que p es 0 (cero). El grupo nitrógeno primario que ha reaccionado con aldehídos puede ser parte o no del resto de etilendiamina; preferiblemente, sin embargo, es parte del resto de etilendiamina.

El presente inventor ha encontrado que el uso de un aditivo que incluya cantidades significativas de productos de reacción de Mannich con puente proporciona un beneficio particular. En algunas realizaciones preferidas, los productos de reacción de Mannich bis con puente proporcionan al menos 20% en peso de los productos de reacción de Mannich bis, preferiblemente al menos 30% en peso, preferiblemente al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso.

La formación de los compuestos de Mannich con puente preferidos hasta una proporción deseada se puede promover de varios modos, incluyendo mediante uno o más de: selección de reaccionantes (incluyendo reaccionantes de amina aromatizados como los definidos anteriormente) adecuados; selección de una relación de reaccionantes favorable, lo más preferiblemente la relación molar de aproximadamente 2:1:2 (a:b:c); selección de condiciones de reacción adecuadas; y/o mediante protección química de un centro o centros reactivos de la amina que conduce a un grupo nitrógeno primario libre de reaccionar con los aldehídos, seguido opcionalmente, después de que la reacción sea completa, por desprotección. Estas medidas están dentro de la competencia del experto.

En todos estos casos, las mezclas de isómeros y/u oligómeros están dentro del alcance de la presente invención.

En algunas realizaciones alternativas, la relación molar de poliamina a aldehído a fenol puede estar en la región de 1:1:1 y el aditivo mejorador del rendimiento de la presente invención resultante puede incluir compuestos de fórmula XIV

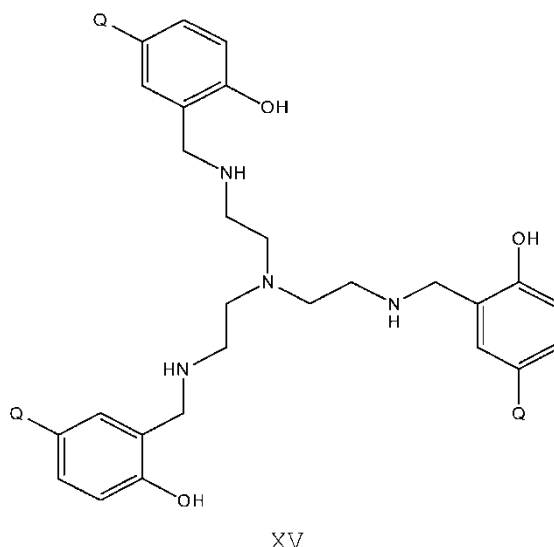


XIV

en la que Q, Q¹, n, m y p son sustancialmente como se definen anteriormente.

En algunas realizaciones, el aditivo mejorador del rendimiento puede incluir compuestos de fórmula XI y/o XII y/o XIII y/o XIV.

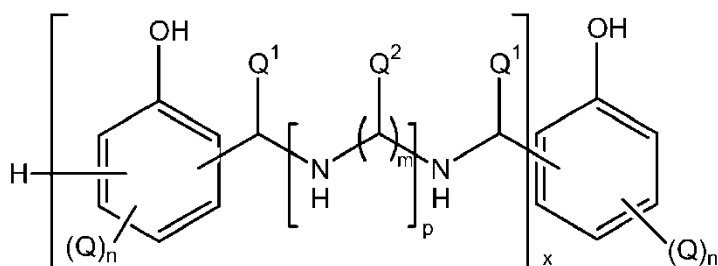
En algunas realizaciones alternativas, la relación molar de poliamina a fenol puede estar en la región de 3:1 (por ejemplo de 2,5:1 a 3,5:1 o de 2,8:1 a 3,2:1). Si la poliamina incluye tres grupos amina primaria o secundaria, se podría formar un producto de reacción de Mannich tris. Por ejemplo, si 1 mol de N(CH₂CH₂NH₂)₃ se hace reaccionar con 3 moles de formaldehído y 3 moles de un para-alkilfenol, se podría formar un producto mostrado en la estructura XV.



También se ha encontrado que estos compuestos tienen propiedades ventajosas.

El experto en la técnica apreciará que los productos de reacción de Mannich del aditivo mejorador del rendimiento de la presente invención son mezclas complejas de productos. Sin embargo, el presente inventor ha apreciado que usar reaccionantes y/o relaciones de reaccionantes y/o condiciones que favorezcan la formación de productos de reacción de Mannich bis y especialmente con puente (o alternativamente productos de reacción tris) proporciona aditivos que cuando se dosifican en combustibles muestran un rendimiento mejorado. Sin embargo, la presente invención no se limita a estas realizaciones.

En algunas realizaciones, el aditivo mejorador del rendimiento puede incluir oligómeros resultantes de la reacción de los componentes (a), (b) y (c). Estos oligómeros pueden incluir moléculas que tienen las fórmulas mostradas en la figura III



en la que Q, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, n, m y p son como se describen anteriormente y x es de 1 a 12, por ejemplo de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4.

También se pueden formar estructuras isómeras y pueden estar presentes oligómeros en los que más de 2 residuos de aldehído están conectados a un solo residuo de fenol y/o amina.

El aditivo mejorador del rendimiento está presente preferiblemente en la composición de combustible diésel en una cantidad de menos de 5000 ppm, preferiblemente menos de 1000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm, preferiblemente menos de 75 ppm, preferiblemente menos de 60 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 40 ppm, por ejemplo menos de 30 ppm, tal como 25 ppm o menos.

Según se indica previamente, se sabe que los combustibles que contienen biodiésel o metales provocan ensuciamiento. Los combustibles intensivos, por ejemplo los que contienen altos niveles de metales y/o altos niveles de biodiésel, pueden requerir dosis de tratamiento del aditivo mejorador del rendimiento superiores que los combustibles que son menos intensivos.

Se prevé que algunos combustibles pueden ser menos intensivos y así requerir dosis de tratamiento inferiores del aditivo mejorador del rendimiento, por ejemplo menos de 25 ppm, tales como menos de 20 ppm, por ejemplo menos de 15 ppm, menos de 10 ppm o menos de 5 ppm.

- 5 En algunas realizaciones, el aditivo mejorador del rendimiento puede estar presente en una cantidad de 0,01 a 100 ppm, preferiblemente de 0,1 a 100 ppm, por ejemplo de 1 a 60 ppm o de 5 a 50 ppm o de 10 a 40 ppm o de 20 a 30 ppm.

- 10 Preferiblemente, la composición de combustible comprende además un detergente que contiene nitrógeno. El detergente que contiene nitrógeno se puede seleccionar de cualquier detergente o dispersante sin cenizas que contenga nitrógeno adecuado conocido en la técnica para el uso en un aceite lubricante o fuelóleo. Adecuadamente, no es por sí mismo el producto de una reacción de Mannich entre:

(a) un aldehído;

(b) una poliamina; y

- 15 (c) un fenol opcionalmente sustituido, en el que el o cada sustituyente del componente fenólico (c) tiene un peso molecular medio de menos de 400. Lo más preferiblemente, no es por sí mismo el producto de ninguna reacción de Mannich entre:

(a) un aldehído;

(b) una poliamina; y

- 20 (c) un fenol opcionalmente sustituido.

Detergentes que contienen nitrógeno preferidos son el producto de reacción de un agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina.

- 25 Se conoce por los expertos en la técnica un número de compuestos que contienen nitrógeno acilados que tienen un sustituyente hidrocarbilo de al menos 8 átomos de carbono y elaborados al hacer reaccionar un agente acilante de ácido carboxílico con un compuesto amínico. En estas composiciones, el agente acilante está enlazado al compuesto amínico a través de un enlace imido, amido, amidino o aciloxiamonio. El sustituyente hidrocarbilo de al menos 8 átomos de carbono puede estar bien en la porción derivada de agente acilante de ácido carboxílico de la molécula o bien en la porción derivada del compuesto amínico de la molécula, o ambas. Sin embargo, preferiblemente, está en la porción de agente acilante. El agente acilante puede variar de ácido fórmico y sus derivados acilantes a agentes acilantes que tienen sustituyentes alifáticos de alto peso molecular de hasta 5.000, 10.000 o 20.000 átomos de carbono. Los compuestos amínicos pueden variar del propio amoníaco a aminas que tienen típicamente sustituyentes alifáticos de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y hasta 11 átomos de nitrógeno.

- 35 Una clase preferida de compuestos amínicos acilados adecuados para el uso en la presente invención son los formados mediante la reacción de un agente acilante que tiene un sustituyente hidrocarbilo de al menos 8 átomos de carbono y un compuesto que comprende al menos un grupo amina primaria o secundaria. El agente acilante puede ser un ácido mono- o policarboxílico (o un equivalente reactivo del mismo), por ejemplo un ácido succínico, ftálico o propiónico sustituido, y el compuesto amínico puede ser una poliamina o una mezcla de poliaminas, por ejemplo una mezcla de etilpoliaminas. Alternativamente, la amina puede ser una poliamina sustituida con hidroxialquilo. El sustituyente hidrocarbilo en estos agentes acilantes 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 del agente acilante tiene un peso molecular medio en número (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. En una realización particularmente preferida, el sustituyente hidrocarbilo tiene un peso molecular medio en número de 700 - 1000, preferiblemente 700 - 850, por ejemplo 750.

- 50 Ilustrativos de grupos basados en sustituyentes hidrocarbilo que contienen al menos ocho átomos de carbono son n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, tetrapropenilo, n-octadecilo, oleilo, clorooctadecilo, tricontanilo, etc. Los sustituyentes basados en hidrocarbilo se pueden elaborar a partir de homo- o interpolímeros (p. ej. 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 estos homo- o interpolímeros. Alternativamente, el sustituyente se puede elaborar a partir de otras fuentes, por ejemplo alquenos

monómeros de alto peso molecular (p. ej. 1-tetraconteno) y análogos clorados y análogos hidroclorados de los mismos, fracciones de petróleo alifáticas, por ejemplo ceras parafínicas y análogos craqueados y clorados de las mismas, aceites blancos, alquenos sintéticos, por ejemplo producidos mediante el procedimiento de Ziegler-Natta (p. ej. grasas de poli(etileno)) y otras fuentes conocidas por los expertos en la técnica. Cualquier insaturación en el sustituyente se puede reducir o eliminar si se desea mediante hidrogenación según procedimientos conocidos en la técnica.

El término "hidrocarbilo", según se usa en la presente, indica un grupo que tiene un átomo de carbono ligado directamente al resto de la molécula y que tiene un carácter de hidrocarburo predominantemente alifático. Grupos basados en hidrocarbilo adecuados pueden contener restos no hidrocarbonados. Por ejemplo, pueden contener hasta un grupo no hidrocarbilo por cada diez átomos de carbono con la condición de que este grupo no hidrocarbilo no altere significativamente el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Los expertos en la técnica estarán al tanto de estos grupos, que incluyen, por ejemplo, hidroxilo, halo (especialmente cloro y fluro), alcoxilo, alquilmercapto, alquilsulfoxi, etc. Los sustituyentes basados en hidrocarbilo preferidos son de carácter puramente alifático y no contienen estos grupos.

Preferiblemente, los sustituyentes basados en hidrocarbilo son predominantemente saturados, esto es, no contienen más de un enlace insaturado carbono-carbono por cada diez enlaces simples carbono-carbono presentes. Lo más preferiblemente, no contienen más de un enlace insaturado no aromático carbono-carbono por cada 50 enlaces carbono-carbono presentes.

Sustituyentes basados en hidrocarbilo preferidos son poli-(isobuteno) o poli-(isobutenos) conocidos en la técnica.

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

Compuestos amínicos útiles para la reacción con estos agentes acilantes incluyen los siguientes:

(1) polialquilenpoliaminas de la fórmula general:



en la que cada  $R^3$  se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo que contiene hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, con la condición de que al menos un  $R^3$  sea un átomo de hidrógeno, n es un número entero de 1 a 10 y U es un grupo alquilen C1-18. Preferiblemente, cada  $R^3$  se selecciona independientemente de hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isómeros de los mismos. Lo más preferiblemente, cada  $R^3$  es etilo o hidrógeno. U es preferiblemente un grupo alquilen C1-4, lo más preferiblemente etileno.

(2) poliaminas sustituidas con heterociclo incluyendo poliaminas sustituidas con hidroxialquilo en donde las poliaminas son como las descritas anteriormente y el sustituyente heterocíclico se selecciona de heterociclos alifáticos y aromáticos que contienen nitrógeno, por ejemplo piperacinas, imidazolin, pirimidinas, morfolinas, etc.

(3) poliaminas aromáticas de la fórmula general:



en la que Ar es un núcleo aromático de 6 a 20 átomos de carbono, cada  $R^3$  es como se define anteriormente e y es de 2 a 8.

Ejemplos específicos de polialquilenpoliaminas (1) incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, tri(tri-metilen)tetramina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, 1,2-propilendiamina y otros materiales disponibles comercialmente que comprenden mezclas complejas de poliaminas. Por ejemplo, etilenpoliaminas superiores que contienen opcionalmente todas o algunas de las anteriores además de fracciones de punto de ebullición superior que contienen 8 o más átomos de nitrógeno, etc. Ejemplos específicos de poliaminas sustituidas con hidroxialquilo incluyen N-(2-hidroxietil)etilendiamina, N,N'-bis(2-hidroxietil)etilendiamina, N-(3-hidroxibutil)tetrametilendiamina, etc. Ejemplos específicos de las poliaminas sustituidas con heterociclo (2) son N-2-aminoetilpiperacina, N-2- y N-3-aminopropilmorfolina, N-3-(dimetilamino)propilpiperacina, 2-heptil-3-(2-aminopropil)imidazolina, 1,4-bis(2-aminoetil)piperacina, 1-(2-hidroxietil)piperacina y 2-heptadecil-1-(2-hidroxietil)-

imidazolina, etc. Ejemplos específicos de las poliaminas aromáticas (3) son las diversas fenilendiaminas isómeras, las diversas naftalendiaminas isómeras, etc.

Muchas patentes han descrito compuestos nitrogenados acilados útiles incluyendo las Pat. EE. UU. Nº 3.172.892, 3.219.666, 3.272.746, 3.310.492, 3.341.542, 3.444.170, 3.455.831, 3.455.832, 3.576.743, 3.630.904, 3.632.511, 3.804.763, 4.234.435 y US6821307.

Un compuesto que contiene nitrógeno acilado típico de esta clase es el que se elabora al hacer reaccionar un agente acilante derivado de ácido succínico (p. ej., anhídrido, ácido, éster, etc.) sustituido con poli(isobuteno) en el que el sustituyente de poli(isobuteno) tiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 200 átomos de carbono con una mezcla de etilenpoliaminas que tienen de 3 a aproximadamente 9 átomos de nitrógeno amínicos por etilenpoliamina y de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 grupos etileno. Estos compuestos nitrogenados acilados se forman mediante la reacción de una relación molar de agente acilante:compuesto amínico de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:5, más preferiblemente de 2:1 a 1:2 y lo más preferiblemente de 2:1 a 1:1. En realizaciones especialmente preferidas, los compuestos nitrogenados acilados se forman mediante la reacción de agente acilante a compuesto amínico en una relación molar de 1,8:1 a 1:1,2, preferiblemente de 1,6:1 a 1:1,2, más preferiblemente de 1,4:1 a 1:1,1 y lo más preferiblemente de 1,2:1 a 1:1. Este tipo de compuesto amínico acilado y la preparación del mismo es muy conocido por los expertos en la técnica y se describe en las patentes de EE. UU. mencionadas anteriormente.

Otro tipo de compuesto nitrogenado acilado perteneciente a esta clase es el que se elabora al hacer reaccionar las alquilenaminas descritas anteriormente con los ácidos o anhídridos succínicos descritos anteriormente y ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen de 2 a aproximadamente 22 átomos de carbono. En estos tipos de compuestos nitrogenados acilados, la relación molar de ácido succínico a ácido monocarboxílico varía de aproximadamente 1:0,1 a aproximadamente 1:1. Típicos del ácido monocarboxílico son ácido fórmico, ácido acético, ácido dodecanoico, ácido butanoico, ácido oleico, ácido esteárico, la mezcla comercial de isómeros de ácido esteárico conocida como ácido isoesteárico, ácido tolílico, etc. Estos materiales se describen más a fondo en las Pat. EE. UU. Nº 3.216.936 y 3.250.715.

Un tipo adicional de compuesto nitrogenado acilado adecuado para el uso en la presente invención es el producto de la reacción de un ácido monocarboxílico graso de aproximadamente 12-30 átomos de carbono y las alquilenaminas descritas anteriormente, típicamente, etilen-, propilen- o trimetilenpoliaminas que contienen de 2 a 8 grupos amino y mezclas de las mismas. Los ácidos monocarboxílicos grasos son generalmente mezclas de ácidos carboxílicos grasos de cadena lineal y ramificada que contienen 12-30 átomos de carbono. También se podrían usar ácidos dicarboxílicos grasos. Un tipo de compuesto nitrogenado acilado ampliamente usado se elabora al hacer reaccionar las alquilenpoliaminas descritas anteriormente con una mezcla de ácidos grasos que tienen de 5 a aproximadamente 30 por ciento en moles de ácido de cadena lineal y de aproximadamente 70 a aproximadamente 95 por ciento en moles de ácidos grasos de cadena ramificada. Entre las mezclas disponibles comercialmente están las ampliamente conocidas en el mercado como ácido isoesteárico. Estas mezclas se producen como un subproducto a partir de la dimerización de ácidos grasos insaturados según se describe en las Pat. EE. UU. Nº 2.812.342 y 3.260.671.

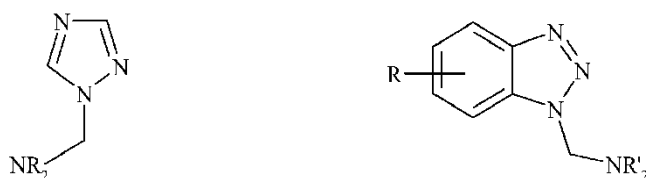
Los ácidos grasos de cadena ramificada también pueden incluir aquellos en los que la ramificación no puede ser de naturaleza alquílica, por ejemplo ácido fenil- y ciclohexilesteárico y los ácidos cloroesteáricos. Productos de ácido carboxílico graso de cadena ramificada/alquilenpoliamina se han descrito extensamente en la técnica. Véanse, por ejemplo, las Pat. EE. UU. Nº 3.110.673, 3.251.853, 3.326.801, 3.337.459, 3.405.064, 3.429.674, 3.468.639, 3.857.791. Estas patentes son citadas para su divulgación de condensados de ácido graso/poliamina para su uso en formulaciones de aceite lubricante.

El detergente que contiene nitrógeno está presente preferiblemente en la composición del primer aspecto en una cantidad de hasta 1000 ppm, preferiblemente hasta 500 ppm, preferiblemente hasta 300 ppm, más preferiblemente hasta 200 ppm, preferiblemente hasta 100 ppm y lo más preferiblemente hasta 70 ppm. El detergente que contiene nitrógeno está presente preferiblemente en una cantidad de al menos 1 ppm, preferiblemente al menos 10 ppm, más preferiblemente al menos 20 ppm, preferiblemente al menos 30 ppm.

Todos los valores de ppm dados en la presente se refieren a partes por millón en peso de la composición total.

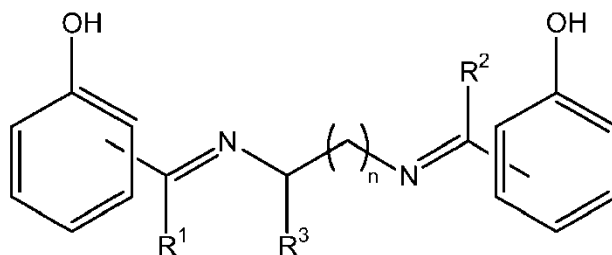
Preferiblemente, la relación en peso de detergente que contiene nitrógeno a aditivo mejorador del rendimiento es al menos 0,5:1, preferiblemente al menos 1:1, más preferiblemente al menos 2:1. La relación en peso de detergente que contiene nitrógeno a aditivo mejorador del rendimiento puede ser hasta 100:1, preferiblemente hasta 30:1, adecuadamente hasta 10:1, por ejemplo hasta 5:1.

En algunas realizaciones preferidas, la composición de combustible diésel de la presente invención comprende además un compuesto desactivador de metales. Se puede usar cualquier compuesto desactivador de metales conocido por los expertos en la técnica e incluye, por ejemplo, los compuestos de triazol sustituido de la figura IV en la que R y R' se seleccionan independientemente de un grupo alquilo opcionalmente sustituido o hidrógeno.



IV

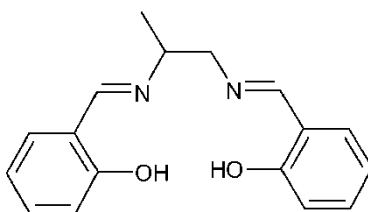
Compuestos desactivadores de metales preferidos son los de fórmula V:



V

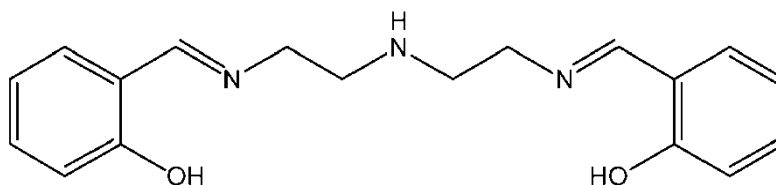
en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente de un grupo alquilo opcionalmente sustituido o hidrógeno, preferiblemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno.  $R^1$  es preferiblemente hidrógeno,  $R^2$  es preferiblemente hidrógeno y  $R^3$  es preferiblemente metilo.  $n$  es un número entero de 0 a 5, lo más preferiblemente 1.

Un desactivador de metales particularmente preferido es N,N'-disalicilideno-1,2-diaminopropano, y tiene la formula mostrada en la figura VI.



VI

Otro compuesto desactivador de metales preferido se muestra en la figura VII:



VII

El compuesto desactivador de metales está presente preferiblemente en una cantidad de menos de 100 ppm, y más preferiblemente menos de 50 ppm, preferiblemente menos de 30 ppm, más preferiblemente menos de 20, preferiblemente menos de 15, preferiblemente menos de 10 y más preferiblemente menos de 5 ppm. El desactivador de metales está presente preferiblemente como una cantidad de 0,0001 a 50 ppm, preferiblemente de 0,001 a 20, más preferiblemente de 0,01 a 10 ppm y lo más preferiblemente de 0,1 a 5 ppm.

La relación en peso del aditivo mejorador del rendimiento al desactivador de metales es preferiblemente de 100:1 a 1:100, más preferiblemente de 50:1 a 1:50, preferiblemente de 25:1 a 1:25, más preferiblemente de 10:1 a 1:10,

preferiblemente de 5:1 a 1:5, preferiblemente de 3:1 a 1:3, más preferiblemente de 2:1 a 1:2 y lo más preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5.

La composición de combustible diésel de la presente invención puede incluir uno o más aditivos adicionales tales como los que se encuentran comúnmente en combustibles diésel. Estos incluyen, por ejemplo, antioxidantes, dispersantes, detergentes, agentes antisedimentantes cerosos, mejoradores del flujo en frío, mejoradores del índice de cetano, desenturbiantes, estabilizantes, desemulsionantes, antiespumantes, inhibidores de la corrosión, mejoradores de la lubricidad, colorantes, marcadores, mejoradores de la combustión, enmascarantes del olor, reductores del arrastre y mejoradores de la conductividad.

En particular, la composición de la presente invención puede comprender además uno o más aditivos que se sabe que mejoran el rendimiento de motores diésel que tienen sistemas de combustible de alta presión. Estos aditivos son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los compuestos descritos en los documentos EP 1900795, EP 1887074 y EP 1884556.

Adecuadamente, la composición de combustible diésel puede incluir un aditivo que comprende una sal formada por la reacción de un ácido carboxílico con una di-n-butilamina o tri-n-butilamina. Adecuadamente, el ácido graso es de la fórmula  $[R'(COOH)_x]_y$ , donde cada R' es independientemente un grupo hidrocarbonado de entre 2 y 45 átomos de carbono, y x es un número entero entre 1 y 4.

Preferiblemente, R' es un grupo hidrocarbonado de 8 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, x es 1 o 2, más preferiblemente x es 1. Preferiblemente, y es 1, en cuyo caso el ácido tiene un solo grupo R'. Alternativamente, el ácido puede ser un dímero, trímero o un ácido oligómero superior, en cuyo caso y será mayor de 1, por ejemplo 2, 3 o 4 o más. R' es adecuadamente un grupo alquilo o alquenilo que puede ser lineal o ramificado. Ejemplos de ácidos carboxílicos que se pueden usar en la presente invención incluyen ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido neodecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido caproleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de haba de soja, ácido graso de taloil, ácido graso de aceite de girasol, ácido graso de aceite de pescado, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de sebo y ácido graso de aceite de palma. También son adecuadas mezclas de dos o más ácidos en cualquier proporción. También son adecuados los anhídridos de ácidos carboxílicos, sus derivados y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el ácido carboxílico comprende ácidos grasos de taloil (TOFA). Se ha encontrado que es especialmente adecuado el TOFA con un contenido saturado de menos de 5% en peso.

Cuando estos aditivos están presentes en un combustible diésel como el único medio para reducir los depósitos de los inyectores, se añaden típicamente en dosis de tratamiento de 20-400 ppm, p. ej. 20-200 ppm.

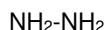
La dosis de tratamiento de estos aditivos será típicamente menor que el límite superior de estos intervalos, p. ej. menor que 400 ppm o menor que 200 ppm y posiblemente menor que el límite inferior de este intervalo, p. ej. menor que 20 ppm, por ejemplo hasta 5 ppm o 2 ppm, cuando se usen en combinación con los aditivos mejoradores del rendimiento de la presente invención.

Adecuadamente, la composición de combustible diésel puede incluir un aditivo que comprende el producto de reacción entre un ácido o anhídrido sustituido con hidrocarbilo e hidracina.

Preferiblemente, el grupo hidrocarbilo del ácido o anhídrido sustituido con hidrocarbilo comprende un grupo  $C_8-C_{36}$ , preferiblemente un grupo  $C_8-C_{18}$ . Ejemplos no limitativos incluyen dodecilo, hexadecilo y octadecilo. Alternativamente, el grupo hidrocarbilo puede ser un grupo poliisobutileno con un peso molecular medio en número de entre 200 y 2500, preferiblemente entre 800 y 1200. También son adecuadas mezclas de especies con grupos hidrocarbilo de diferente longitud, p. ej. una mezcla de grupos  $C_{16}-C_{18}$ .

El grupo hidrocarbilo se liga a un resto de ácido o anhídrido succínico usando métodos conocidos en la técnica. Adicionalmente, o alternativamente, los ácidos o anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo adecuados están disponibles comercialmente, p. ej. anhídrido dodecilsuccínico (DDSA), anhídrido hexadecilsuccínico (HDSA), anhídrido octadecilsuccínico (ODSA) y anhídrido poliisobutilsuccínico (PIBSA).

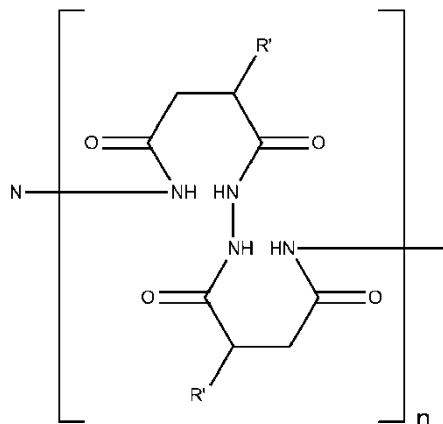
La hidracina tiene la fórmula:



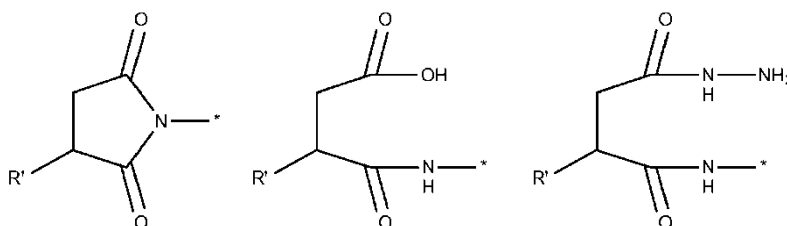
La hidracina puede estar hidratada o no hidratada. Se prefiere el monohidrato de hidracina.

La reacción entre el ácido o anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo y la hidracina produce una variedad de productos, tal como se divulga en el documento EP 1887074. Se cree que es preferible para una buena detergencia

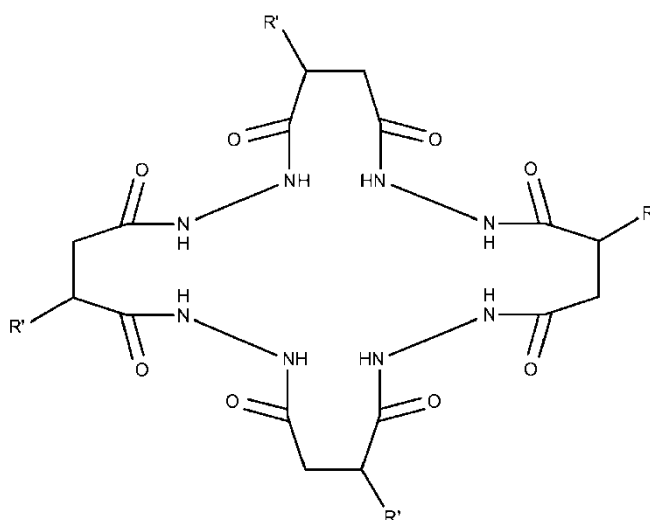
que el producto de reacción contenga una proporción significativa de especies con un peso molecular relativamente alto. Se cree – sin que el asunto se haya determinado definitivamente todavía, al entender de los presentes inventores – que un producto de alto peso molecular principal de la reacción es una especie oligómera predominantemente de la estructura:



donde n es un número entero y mayor de 1, preferiblemente entre 2 y 10, más preferiblemente entre 2 y 7, por ejemplo 3, 4 o 5. Cada extremo del oligómero puede estar protegido por uno o más de una variedad de grupos. Algunos posibles ejemplos de estos grupos terminales incluyen:



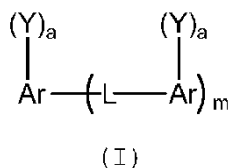
Alternativamente, la especie oligómera puede formar un anillo que no tiene grupos terminales:



Cuando estos aditivos están presentes en un combustible diésel como el único medio para reducir depósitos de los inyectores, típicamente se añaden en dosis de tratamiento de 10-500 ppm, p. ej. 20-100 ppm.

La dosis de tratamiento de estos aditivos sería típicamente menor que el límite superior de estos intervalos, p. ej. menor que 500 ppm o menor que 100 ppm y posiblemente inferior al límite inferior de este intervalo, p. ej. menor que 20 ppm o menor que 10 ppm, por ejemplo hasta 5 ppm o 2 ppm, cuando se usen en combinación con los aditivos mejoradores del rendimiento de esta invención.

Adecuadamente, la composición de combustible diésel puede incluir un aditivo que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y/o fórmula (II):



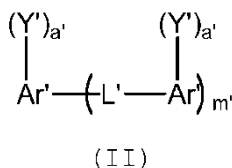
- 5 en la que cada Ar representa independientemente un resto aromático que tiene de 0 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, ariloxi, ariloxialquilo, hidroxi, hidroxialquilo, halo y combinaciones de los mismos;

cada L es independientemente un resto de conexión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de conexión;

- 10 cada Y es independientemente  $-OR^{1''}$  o un resto de la fórmula  $H(O(CR^1_2)_n)_yX^-$ , en la que X se selecciona del grupo que consiste en  $(CR^1_2)_2$ , O y S;  $R^1$  y  $R^{1'}$  se seleccionan cada uno independientemente de H, alquilo  $C_1$  a  $C_6$  y arilo;  $R^{1''}$  se selecciona de alquilo  $C_1$  a  $C_{100}$  y arilo; z es de 1 a 10; n es de 0 a 10 cuando X es  $(CR^1_2)_2$  y de 2 a 10 cuando X es O o S; e y es de 1 a 30;

cada a es independientemente de 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar soporte al menos un grupo Y;

- 15 y m es de 1 a 100;



en la que:

- 20 cada Ar' representa independientemente un resto aromático que tiene de 0 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, hidroxi, hidroxialquilo, aciloxi, aciloxialquilo, aciloxialcoxi, ariloxi, ariloxialquilo, ariloxialcoxi, halo y combinaciones de los mismos;

cada L' es independientemente un resto de conexión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de conexión;

- 25 cada Y' es independientemente un resto de la fórmula  $ZO^-$  o  $Z(O(CR^2_2)_n')_yX'^-$ , en la que X' se selecciona del grupo que consiste en  $(CR^2_2)_2$ , O y S;  $R^2$  y  $R^{2'}$  se seleccionan cada uno independientemente de H, alquilo  $C_1$  a  $C_6$  y arilo; z' es de 1 a 10; n' es de 0 a 10 cuando X' es  $(CR^2_2)_2$  y de 2 a 10 cuando X' es O o S; y es de 1 a 30; Z es H, un grupo acilo, un grupo poliacilo, un grupo éster de lactona, un grupo éster de ácido, un grupo alquilo o un grupo arilo;

cada a' es independientemente de 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar' soporte al menos un grupo Y' en el que Z no sea H; y m' es de 1 a 100.

- 30 Cuando estos aditivos están presentes en un combustible diésel como el único medio para reducir depósitos de los inyectores, se añaden típicamente en dosis de tratamiento de 50-300 ppm.

- 35 La dosis de tratamiento de estos aditivos sería típicamente menor que el límite superior de estos intervalos, p. ej. menor que 300 ppm y posiblemente inferior al límite inferior de este intervalo, p. ej. menor que 50 ppm, por ejemplo hasta 20 ppm o 10 ppm, cuando se usen en combinación con los aditivos mejoradores del rendimiento de esta invención.

- 40 Adecuadamente, la composición de combustible diésel puede incluir un aditivo que comprende una sal de amonio cuaternario que comprende el producto de reacción de (a) un agente acilante sustituido con hidrocarbilo y un compuesto que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensarse con dicho agente acilante y que tiene además un grupo amino terciario; y (b) un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en

un nitrógeno cuaternario en el que el agente cuaternizante se selecciona del grupo que consiste en dialquilsulfatos, haluros de bencilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido o mezclas de los mismos.

- 5 Ejemplos de sal de amonio cuaternario y métodos para preparar los mismos se describen en las siguientes patentes, que se incorporan en la presente mediante referencia, US 4.253.980, US 3.778.371, US 4.171.959, US 4.326.973, US 4.338.206 y US 5.254.138.

10 Agentes acilantes y sustituyentes hidrocarbilo adecuados son como los definidos previamente en esta memoria descriptiva.

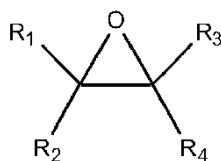
Ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que tienen además un grupo amino terciario pueden incluir, pero no se limitan a: N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetilamina. Los compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que tienen además un grupo amino terciario pueden incluir además compuestos heterocíclicos sustituidos con aminoalquilo tales como 1-(3-aminopropil)imidazol y 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina y 3'3-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Otros tipos de compuestos que contienen nitrógeno u oxígeno capaces de condensarse con el agente acilante y que tienen además un grupo amino terciario incluyen alcanolaminas que incluyen, pero no se limitan a, trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietil)amina y N,N,N-tris(hidroximetil)amina.

25 La composición de la presente invención puede contener un agente cuaternizante adecuado para convertir el grupo amino terciario en un nitrógeno cuaternario en el que el agente cuaternizante se selecciona del grupo que consiste en dialquilsulfatos, haluros de alquilo, haluros de bencilo, carbonatos sustituidos con hidrocarbilo; y epóxidos de hidrocarbilo en combinación con un ácido o mezclas de los mismos.

30 El agente cuaternizante puede incluir haluros, tales como cloruro, yoduro o bromuro; hidróxidos; sulfonatos; bisulfitos, alquilsulfatos, tales como dimetilsulfato; sulfonas; fosfonatos; alquil(C1-12)-fosfatos; di-alquil(C1-12)-fosfatos; boratos; alquil(C1-12)-boratos; nitritos; nitratos; carbonatos; bicarbonatos; alcanoatos; O,O-di-alquil(C1-12)-ditiofosfatos; o mezclas de los mismos.

35 En una realización, el agente cuaternizante se puede derivar de dialquilsulfatos tales como dimetilsulfato, N-óxidos, sulfonas tales como propano- y butanosulfona; haluros de alquilo, acilo o aralquilo tales como cloruro, bromuro o yoduro de metilo y etilo o cloruro de bencilo, y carbonatos sustituidos con hidrocarbilo (o alquilo). Si el haluro de acilo es cloruro de bencilo, el anillo aromático está opcionalmente sustituido con grupos alquilo o alquenilo. Los grupos hidrocarbilo (o alquilo) de los carbonatos sustituidos con hidrocarbilo pueden contener de 1 a 50, de 1 a 20, de 1 a 10 o de 1 a 5 átomos de carbono por grupo. En una realización, los carbonatos sustituidos con hidrocarbilo contienen dos grupos hidrocarbilo que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de carbonatos sustituidos con hidrocarbilo adecuados incluyen carbonato de dimetilo o dietilo.

40 En otra realización, el agente cuaternizante puede ser un epóxido de hidrocarbilo, como el representado por la siguiente fórmula, en combinación con un ácido:



45 en donde R1, R2, R3 y R4 pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C1-50.

50 Ejemplos de epóxidos de hidrocarbilo pueden incluir óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estilbena y epóxido C2-50.

55 Cuando estos aditivos de sal de amonio cuaternario están presentes en un combustible diésel como los únicos medios para reducir depósitos de los inyectores, típicamente se añaden en dosis de tratamiento de 5-500 ppm, p. ej. 10-100 ppm.

60

La dosis de tratamiento de estos aditivos sería típicamente menor que el límite superior de estos intervalos, p. ej. menor que 500 ppm o menor que 100 ppm y posiblemente inferior al límite inferior de este intervalo, p. ej. menor que 10 ppm o menor que 5 ppm, por ejemplo hasta 5 ppm o 2 ppm, cuando se usen en combinación con los aditivos mejoradores del rendimiento de esta invención.

La composición de combustible diésel de la presente invención puede comprender un fuelóleo basado en petróleo, especialmente un fuelóleo de destilado medio. Estos fuelóleos de destilado medio hierven generalmente dentro del intervalo de 110°C a 500°C, p. ej. de 150°C a 400°C. El combustible diésel puede comprender destilado atmosférico o destilado de vacío, gasóleo craqueado o una combinación en cualquier proporción de corrientes de primera destilación y refinería tales como destilados térmicamente y/o catalíticamente craqueados e hidrocraqueados.

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

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

La composición de combustible diésel puede comprender biodiésel de 1ª generación. El biodiésel de primera generación contiene ésteres de, por ejemplo, aceites vegetales, grasas animales y grasas de cocina usadas. Esta forma de biodiésel se puede obtener mediante la transesterificación de aceites, por ejemplo aceite de colza, aceite de soja, aceite de cártamo, aceite de palma 25, aceite de maíz, aceite de cacahuete, aceite de semillas de algodón, sebo, aceite de coco, aceite de piñón de tempate (*Jatropha*), aceite de semillas de girasol, aceites de cocina usados, aceites vegetales hidrogenados o cualquier mezcla de los mismos, con un alcohol, habitualmente un monoalcohol, en presencia de un catalizador.

La composición de combustible diésel puede comprender biodiésel de segunda generación. El biodiésel de segunda generación se deriva de recursos renovables tales como aceites vegetales y grasas animales y procesados, a menudo en la refinería, a menudo usando hidroprocesamiento tal como el procedimiento H-Bio desarrollado por Petrobras. El biodiésel de segunda generación puede ser similar en propiedades y calidad a corrientes de fuelóleo basadas en petróleo, por ejemplo diésel renovable producido a partir de aceites vegetales, grasas animales, etc. y comercializado por ConocoPhillips como Renewable Diesel y por Neste como NExBTL.

La composición de combustible diésel de la presente invención puede comprender biodiésel de tercera generación. El biodiésel de tercera generación utiliza gasificación y tecnología de Fischer-Tropsch incluyendo los descritos como combustibles de BTL (biomasa a líquido). El biodiésel de tercera generación no difiere mucho del biodiésel de segunda generación, pero se dirige a explotar toda la planta (biomasa) y de ese modo amplía la base de materias primas.

La composición de combustible diésel puede contener combinaciones de cualquiera o todas las composiciones de combustible diésel anteriores.

En algunas realizaciones, la composición de combustible diésel de la presente invención puede ser un combustible diésel combinado que comprende biodiésel. En estas combinaciones, el biodiésel 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 diésel puede comprender un combustible secundario, por ejemplo etanol. Sin embargo, preferiblemente, la composición de combustible diésel no contiene etanol.

Preferiblemente, el combustible diésel tiene un contenido de azufre de como mucho 0,05% en peso, más preferiblemente de como mucho 0,035% en peso, especialmente de como mucho 0,015%. También son adecuados combustibles con niveles de azufre aún menores, tales como combustibles con menos de 50 ppm en peso de azufre, preferiblemente menos de 20 ppm, por ejemplo 10 ppm o menos.

Comúnmente, cuando están presentes, las especies que contienen metales estarán presentes como un contaminante, por ejemplo a través de la corrosión de superficies de metal y óxido metálico por especies ácidas presentes en el combustible o procedentes del aceite lubricante. Durante el uso, combustibles tales como combustibles diésel entran en contacto habitualmente con superficies metálicas, por ejemplo, en sistemas de combustión para vehículos, depósitos de combustible, medios de transporte de combustible, etc. Típicamente, la contaminación que contiene metales comprenderá metales de transición tales como cinc, hierro y cobre y otros tales como plomo.

Además de la contaminación que contiene metales que puede estar presente en combustibles diésel, hay circunstancias en las que se pueden añadir deliberadamente al combustible especies que contienen metales. Por ejemplo, como se sabe en la técnica, se pueden añadir especies catalíticas soportadas en combustibles que

contienen metales para ayudar a la regeneración de trampas para partículas. Estos catalizadores se basan a menudo en metales tales como hierro, cerio, metales del Grupo I y el Grupo II, p. ej., calcio y estroncio, bien como mezclas o bien solos. También se usan platino y manganeso. La presencia de estos catalizadores también puede dar lugar a depósitos en los inyectores cuando los combustibles se usan en motores diésel que tienen sistemas de combustible de alta presión.

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

En algunas realizaciones, la especie que contiene metal comprende un catalizador soportado en combustible.

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

Típicamente, la cantidad de especie que contiene metal en el combustible diésel, expresada en cuanto al peso total de 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 diésel.

Las composiciones de combustible de la presente invención muestran un rendimiento mejorado cuando se usan en motores diésel sometidos a altas presiones y temperaturas en comparación con combustibles diésel de la técnica anterior.

La mejora en el rendimiento del motor diésel que tiene un sistema de combustible de alta presión se puede medir mediante un número de modos.

Uno de los modos en los que se puede medir la mejora en el rendimiento es al medir la pérdida de potencia en una prueba controlada de motores, por ejemplo según se describe con relación al ejemplo 4.

El uso de los aditivos mejoradores del rendimiento de la presente invención en esta prueba proporciona un combustible que da una pérdida de potencia de menos de 10%, preferiblemente menos de 5%, preferiblemente menos de 4%, por ejemplo menos de 3%, menos de 2% o menos de 1%.

Preferiblemente, el uso de una composición combustible del primer aspecto en un motor diésel que tiene un sistema de combustible de alta presión reduce la pérdida de potencia de ese motor en al menos 2%, preferiblemente al menos 10%, preferiblemente al menos 25%, más preferiblemente al menos 50% y lo más preferiblemente al menos 80% en comparación con el combustible de base.

La mejora en el rendimiento del motor diésel que tiene un sistema de combustible de alta presión se puede medir mediante una mejora en la economía del combustible.

La mejora en el rendimiento también se puede evaluar al considerar el grado en el que el uso del aditivo mejorador del rendimiento reduce preferiblemente la cantidad de depósito sobre el inyector de un motor que tiene un sistema de combustible de alta presión.

La medida directa de acumulación de depósitos no se realiza habitualmente, sino que habitualmente se infiere de la pérdida de potencia mencionada previamente o los caudales de combustible a través del inyector. Una medida alternativa de depósitos se puede obtener al retirar los inyectores del motor y colocarlos en un instrumento de prueba. Un instrumento de prueba adecuado es el DIT 31. El DIT31 tiene tres métodos para probar un inyector sucio: al medir la contrapresión, la caída de presión o el tiempo del inyector.

Para medir la contrapresión, el inyector se presuriza hasta 1000 bar ( $10^8$  Pa). La presión se deja caer y se mide el tiempo empleado para que la presión caiga entre 2 puntos fijados. Esto prueba la integridad del inyector que debe mantener la presión durante un período fijado. Si hay algún fallo en el rendimiento, la presión caerá más rápidamente. Esta es una buena indicación del ensuciamiento interno, particularmente por gomas. Por ejemplo, un inyector de un coche de pasajeros típico puede emplear un mínimo de 10 segundos para que la presión caiga entre los dos puntos fijados.

Para medir la caída de presión, el inyector se presuriza hasta 1000 bar ( $10^8$  Pa). La presión se deja caer y en un punto fijado (750 bar -  $7,5 \times 10^7$  Pa) se enciende. La caída en la presión durante el período de encendido se mide y se compara con un patrón. Para inyectores de coches de pasajeros típicos, este puede ser 80 bar ( $8 \times 10^6$  Pa). Cualquier bloqueo en el inyector provocará una caída de presión inferior que el patrón.

Durante la medida de la caída de presión, se mide el tiempo durante el que el inyector se abre. Para inyectores de coches de pasajeros típicos, este puede ser  $10 \text{ ms} \pm 1 \text{ ms}$ . Cualquier depósito puede afectar a este tiempo de apertura haciendo que la caída de presión se vea afectada. Así, un inyector sucio puede tener un tiempo de apertura acortado así como una caída de presión inferior.

La presente invención es particularmente útil en la reducción de depósitos sobre inyectores de motores que funcionan a altas presiones y temperaturas en los que el combustible se puede recircular y que comprenden una pluralidad de aberturas finas a través de las cuales el combustible se aporta al motor. La presente invención encuentra utilidad en motores para vehículos pesados y vehículos de pasajeros. Vehículos de pasajeros que incorporan un motor de inyección directa de alta velocidad (o HSDI) se pueden beneficiar de la presente invención.

El uso del aditivo en una composición de combustible diésel puede mejorar el comportamiento del motor al reducir los depósitos sobre un inyector que tiene una abertura con un diámetro de menos de 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menos de 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menos de 150  $\mu\text{m}$ . En algunas realizaciones, el uso puede mejorar el rendimiento al reducir depósitos sobre un inyector con una abertura que tiene un diámetro menor de 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 80  $\mu\text{m}$ . El uso puede mejorar el rendimiento de un motor en el que el inyector tiene más de una abertura, por ejemplo más de 4 aberturas, por ejemplo 6 o más aberturas.

Dentro del cuerpo del inyector, existen espacios de solamente 1-2  $\mu\text{m}$  entre las partes móviles y ha habido informes de problemas en el motor en el sector provocados por inyectores que se pegan y particularmente inyectores que se pegan abiertos. El control de depósitos en esta zona puede ser muy importante.

El uso del aditivo en una composición de combustible diésel puede mejorar el rendimiento del motor al reducir depósitos incluyendo gomas y lacas dentro del cuerpo del inyector.

El uso del aditivo en una composición de combustible diésel también puede mejorar el rendimiento del motor al reducir depósitos en el filtro de combustible del vehículo.

Una reducción de depósitos en un filtro de combustible del vehículo se puede medir cuantitativamente o cualitativamente. En algunos casos, esto solo se puede determinar mediante la inspección del filtro una vez que el filtro se haya retirado. En otros casos, el nivel de depósitos se puede estimar durante el uso.

Muchos vehículos están equipados con un filtro de combustible que se puede inspeccionar visualmente durante el uso para determinar el nivel de sólidos acumulados y la necesidad de sustitución del filtro. Por ejemplo, uno de estos sistemas usa un bote filtrante dentro de una carcasa transparente que permite que se observen el filtro, el nivel de combustible dentro del filtro y el grado de bloqueo del filtro.

Se ha encontrado sorprendentemente que cuando se usan las composiciones de combustible de la presente invención, el nivel de depósitos en el filtro de combustible se reduce considerablemente en comparación con composiciones de combustible que no contienen el aditivo mejorador del rendimiento de la invención. Esto permite que el filtro se cambie mucho menos frecuentemente y puede asegurar que los filtros de combustible no fallen entre intervalos de servicio. Así, el uso de la presente invención puede conducir a costes de mantenimiento reducidos.

Adecuadamente, el uso del aditivo mejorador del rendimiento de la presente invención permite que el intervalo entre la sustitución del filtro se prolongue, adecuadamente en al menos 5%, preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 20%, por ejemplo al menos 30% o al menos 50%.

En Europa, el Co-ordinating European Council para el desarrollo de pruebas de rendimiento para combustibles, lubricantes y otros fluidos de transporte (el cuerpo industrial conocido como CEC), ha desarrollado una nueva prueba llamada CEC F-98-08, para evaluar si un combustible diésel es adecuado para el uso en motores que cumplen las nuevas regulaciones de emisiones de la Unión Europea conocidas como las regulaciones "Euro 5". La prueba se basa en un motor Peugeot DW10 que usa inyectores Euro 5, y posteriormente se denominará en la presente prueba DW10. Se describirá adicionalmente en el contexto de los ejemplos.

Preferiblemente, el uso de los aditivos mejoradores del rendimiento de la presente invención conduce a depósitos reducidos en la prueba DW10.

Antes de la fecha de prioridad de esta solicitud, el inventor usó el procedimiento básico para la prueba DW10 según estaba disponible en ese momento y encontró que el uso de los aditivos mejoradores del rendimiento de la invención en una composición de combustible diésel daba como resultado una reducción en la pérdida de potencia en comparación con el mismo combustible que no contiene el aditivo mejorador del rendimiento. Detalles del método de prueba se dan en el Ejemplo 4.

Además de la prevención o la reducción de la presencia de ensuciamiento de los inyectores que se describe anteriormente, el presente inventor también ha encontrado que las composiciones de la presente invención se pueden usar para retirar algunos o todos los depósitos que ya se han formado sobre los inyectores. Este es un modo adicional por el que se puede medir una mejora en el rendimiento.

Así, la presente invención proporciona además el uso de un aditivo en una composición de combustible diésel para retirar depósitos formados en un motor diésel de alta presión.

Los depósitos sobre los inyectores de un motor que tiene un sistema de combustible de alta presión también se pueden medir usando un simulador de procedimiento con líquido caliente (o HLPS). Este equipo permite medir el ensuciamiento de un componente metálico, típicamente un cilindro de acero o aluminio.

El equipo de HLPS, que generalmente es conocido por los expertos en la técnica, incluye un tanque de combustible desde el que el combustible se bombea bajo presión y se hace pasar por un tubo de acero inoxidable calentado. A continuación, se puede medir el nivel de depósito sobre el tubo después de un cierto período. Este se considera un buen modo de predecir cuánto combustible se depositaría sobre un inyector. El equipo se modificó para permitir que el combustible se recirculara.

Así, la presente invención proporciona el uso de un aditivo mejorador del rendimiento según se define en relación con el primer aspecto para reducir los depósitos procedentes de un combustible diésel. Esto se puede medir con un simulador del procedimiento con líquido caliente, por ejemplo usando el método que se define en el Ejemplo 3.

Aunque las composiciones de combustible diésel de la presente invención proporcionan un rendimiento mejorado de motores que funcionan a altas temperatura y presiones, también se pueden usar con motores diésel tradicionales. Esto es importante debido a que se debe proporcionar un solo combustible que se puede usar en motores nuevos y vehículos más antiguos.

La invención se definirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. En estos ejemplos, el término "inv" indica ejemplos según la invención, "ref" indica un ejemplo que muestra las propiedades de un combustible de base y "comp" indica ejemplos comparativos, no de la invención. Sin embargo, se debe apuntar que esto es solamente para ayudar al lector y que la prueba final es si los ejemplos se encuentran dentro del alcance de cualesquiera reivindicaciones reales o potenciales de la presente. En los ejemplos que siguen, los valores dados en partes por millón (ppm) para dosis de tratamiento indican cantidad de agente activo, no la cantidad de una formulación según se añade y que contiene un agente activo.

#### Ejemplo 1

El Aditivo C se preparó al mezclar 0,0287 eq. (equivalentes) mol. de 4-dodecilfenol, 0,0286 eq. mol. de paraformaldehído, 0,0143 eq. mol. de tetraetilenpentamina y 0,1085 eq. mol. de tolueno. La mezcla se calentó hasta 110°C y se sometió a reflujo durante 6 horas. A continuación, el disolvente y el agua de reacción se retiraron bajo vacío. En este ejemplo, la relación molar de aldehído (a) : poliamina (b) : fenol (c) era 2:1:2.

#### Ejemplo 2

El Aditivo D se preparó al mezclar 0,0311 eq. mol. de 4-dodecilfenol, 0,0309 eq. mol. de paraformaldehído, 0,0306 eq. mol. de tetraetilenpentamina y 0,1085 eq. mol. de tolueno. La reacción se calentó hasta 110°C y se sometió a reflujo durante 6 horas. A continuación, el disolvente y el agua de reacción se retiraron bajo vacío. En este ejemplo, la relación molar de aldehído (a) : poliamina (b) : fenol (c) era 1:1:1.

#### Ejemplo 3

Se prepararon composiciones de combustible diésel que comprendían los aditivos listados en la Tabla 1 posterior, se añadieron a partes alícuotas todas extraídas de un lote común de combustible de base RF06 que contiene 1 ppm de cinc (como neodecanoato de cinc).

La Tabla 2 posterior muestra la especificación para el combustible de base RF06.

Cada una de las composiciones de combustible preparadas se probó usando el equipo de simulador de procedimientos con líquido caliente (HLPS). En esta prueba, 800 ml de combustible se presurizan hasta  $3,44 \times 10^6$  Pa (500 psi) y se hacen fluir por un tubo de acero calentado hasta 270°C. La duración de la prueba es 5 horas. El método de prueba se ha modificado, mediante la retirada del pistón dentro del tanque de combustible, para permitir que el combustible degradado vuelva al tanque y se mezcle con el combustible reciente. Al final de la prueba el tubo de acero se retira y el nivel de depósito se mide como carbono superficial.

También se usaron en las pruebas del Ejemplo 3 el Aditivo A y el Aditivo B (ambos comparativos). El Aditivo A es una solución de ingrediente activo al 60% (en disolvente aromático) de una polisobutenilsuccinimida obtenida de la reacción de condensación de un anhídrido polisobutenilsuccínico derivado de polisobuteno de Mn aproximadamente 750 con una mezcla de polietilenpoliamina de composición media que se aproxima a la tetraetilenpentamina. El Aditivo B es N,N'-disalicilideno-1,2-diaminopropano.

Los resultados también se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Composición de Combustible | A (ppm de ingrediente activo) | B (ppm de ingrediente activo) | C (ppm de ingrediente activo) | D (ppm de ingrediente activo) | Carbono superficial ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 (ref)                    |                               |                               |                               |                               | 117                                               |
| 2 (comp)                   | 48                            |                               |                               |                               | 124                                               |
| 3 (comp)                   | 96                            |                               |                               |                               | 101                                               |
| 4 (comp)                   | 144                           |                               |                               |                               | 49                                                |
| 5 (comp)                   | 192                           |                               |                               |                               | 29                                                |
| 6 (comp)                   | 48                            | 2                             |                               |                               | 20                                                |
| 7 (inv)                    | 48                            |                               | 2                             |                               | 30                                                |
| 8 (inv)                    | 48                            |                               | 20                            |                               | 16                                                |
| 9 (inv)                    | 48                            | 2                             | 2                             |                               | 5                                                 |
| 10 (inv)                   | 48                            | 2                             |                               | 2                             | 4                                                 |
| 11 (inv)                   |                               | 2                             | 2                             |                               | 9                                                 |

5 Se puede observar claramente a partir de la Tabla 1 que a fin de alcanzar una reducción en los depósitos usando solamente un detergente que contiene nitrógeno convencional (Aditivo A) se necesitan dosis de tratamiento muy altas. Se observa una mejora significativa en el rendimiento cuando también se usan aditivos de la presente invención. Estos aditivos son eficaces a concentraciones muy bajas cuando se usan con cantidades de un detergente que contiene nitrógeno tradicional Aditivo A que se usa actualmente en combustibles diésel (es decir, 48 ppm).

Tabla 2

| Propiedad                                                     | Unidades           | Límites |       | Método        |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|---------|-------|---------------|
|                                                               |                    | Mín     | Máx   |               |
| Índice de Cetano                                              |                    | 52,0    | 54,0  | EN ISO 5165   |
| Densidad a 15°C                                               | kg/m <sup>3</sup>  | 833     | 837   | EN ISO 3675   |
| Destilación                                                   |                    |         |       |               |
| Punto 50% v/v                                                 | °C                 | 245     | -     |               |
| Punto 95% v/v                                                 | °C                 | 345     | 350   |               |
| FBP                                                           | °C                 | -       | 370   |               |
| Punto de Vaporización                                         | °C                 | 55      | -     | EN 22719      |
| Punto de Bloqueo del Filtro en Frío                           | °C                 | -       | -5    | EN 116        |
| Viscosidad a 40°C                                             | mm <sup>2</sup> /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 de Conradson sobre Residuo de Dest. al 10% | % 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 a la Oxidación                                    | mg/ml              | -       | 0,025 | EN ISO 12205  |
| HFRR (WSD1,4)                                                 | $\mu\text{m}$      | -       | 400   | CEC F-06-A-96 |
| Éster Metílico de Ácido graso                                 |                    |         |       | prohibido     |

**Ejemplo 4**

Se prepararon composiciones de combustible diésel que comprendían los aditivos listados en la Tabla 3, se añadieron a partes alícuotas todas extraídas de un lote común de combustible de base RF06, y que contiene 1 ppm de cinc (como neodecanoato de cinc), y se probaron según el método CEC DW 10.

- 5 El motor de la prueba de ensuciamiento de los inyectores es el PSA DW10BTED4. En resumen, las características del motor son:

Diseño: Cuatro cilindros en línea, árbol de levas en cabeza, turbocargado con EGR

Capacidad: 1998 cm<sup>3</sup>

Cámara de combustión: Cuatro válvulas, cazoleta en pistón, inyección directa guiada por paredes

- 10 Potencia: 100 kW a 4000 rpm

Momento de torsión: 320 Nm a 2000 rpm

Sistema de inyección: Conducto común con inyectores de 6 orificios controlados piezoelectrónicamente.

Presión máx.: 1600 bar ( $1,6 \times 10^8$  Pa). Diseño patentado por SIEMENS VDO

- 15 Control de emisiones: Se ajusta a los valores límite de Euro IV cuando se combina con un sistema de postratamiento de gases de escape (DPF)

Este motor se eligió como un diseño representativo del moderno motor diésel de inyección directa de alta velocidad europeo capaz de ajustarse a los requisitos de emisiones europeos presentes y futuros. La inyección por conducto común usa un diseño de tobera muy eficaz con bordes de entrada redondeados y orificios de pulverización cónicos para un flujo hidráulico óptimo. Este tipo de tobera, cuando se combina con alta presión del combustible, ha permitido que se consigan avances en la eficacia de combustión, una reducción del ruido y una reducción del consumo de combustible, pero son sensibles a influencias que puedan alterar el flujo de combustible, tales como la formación de depósitos en los orificios de pulverización. La presencia de estos depósitos provoca una pérdida significativa de la potencia del motor y un incremento de las emisiones en bruto.

- 20 La prueba se realiza con un diseño de inyector futuro representativo de la tecnología de inyectores Euro V anticipada. Se considera necesario establecer una referencia fiable de condición del inyector antes de empezar las pruebas de ensuciamiento, de modo que se especifica un esquema de marcha de dieciséis horas para los inyectores de prueba, usando un combustible de referencia que no provoca ensuciamiento.

- 30 Detalles completos del método de prueba CEC F-98-08 se pueden obtener del CEC. El ciclo de coquificación se resume posteriormente.

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

| <b>Etapas</b> | <b>Duración (minutos)</b> | <b>Velocidad del Motor (rpm)</b> | <b>Momento de Torsión (Nm)</b> |
|---------------|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1             | 2                         | idle                             | <5                             |
| 2             | 3                         | 2000                             | 50                             |
| 3             | 4                         | 3500                             | 75                             |
| 4             | 3                         | 4000                             | 100                            |

35

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

| <b>Etapas</b> | <b>Duración (minutos)</b> | <b>Velocidad Motor (rpm)</b> | <b>del Carga (%)</b> | <b>Momento Torsión (Nm)</b> | <b>de Aire se Sobrealimentación Después de IC (°C)</b> |
|---------------|---------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| 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 de CEC CEC-F-98-08

3. Enfríese hasta ralentí en 60 segundos y manténgase a ralentí durante 10 segundos

4. Período de mantenimiento de 8 h

El método de prueba CEC F-98-08 estándar consiste en 32 horas de funcionamiento del motor correspondientes a 4 repeticiones de las etapas 1-3 anteriores y 3 repeticiones de la etapa 4, es decir 56 horas de tiempo de prueba total excluyendo calentamientos y enfriamientos.

Los resultados también se presentan en la Tabla 3, posteriormente.

Cuando se han presentado resultados después de 24 horas de funcionamiento del motor; esto corresponde a 3 repeticiones de las etapas 1-3 anteriores y 2 repeticiones de la etapa 4.

Cuando se han presentado resultados después de 48 horas de funcionamiento del motor; esto corresponde a una modificación del procedimiento estándar que implica 6 repeticiones de las etapas 1-3 anteriores y 5 repeticiones de la etapa 4.

Tabla 3

| <b>Comp. de Combustible</b> | <b>Aditivo A (ppm de ingrediente activo)</b> | <b>Aditivo B (ppm de ingrediente activo)</b> | <b>Aditivo C (ppm de ingrediente activo)</b> | <b>% de Pérdida de Potencia después de un funcionamiento del motor de X horas</b> |               |               |
|-----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|
|                             |                                              |                                              |                                              | <b>X = 24</b>                                                                     | <b>X = 32</b> | <b>X = 48</b> |
| 12 (ref)                    | -                                            | -                                            | -                                            | 9                                                                                 | 10,9          | 13            |
| 13 (comp)                   | 288                                          | -                                            | -                                            | 2                                                                                 | 3,1           | 8             |
| 14 (comp)                   | 96                                           | -                                            | -                                            |                                                                                   | 6,6           |               |
| 15 (inv)                    | 192                                          | 5                                            | 25                                           | 3                                                                                 | 3,0           | 2,5           |
| 16 (inv)                    | 96                                           | -                                            | 25                                           |                                                                                   | 3,0           |               |
| 17 (inv)                    | 48                                           | -                                            | 25                                           | 3                                                                                 | 3,4           | 3,5           |

#### Ejemplo 5

Se prepararon composiciones de combustible diésel que comprendían los aditivos listados en la Tabla 4 posteriormente, se añadieron a partes alícuotas extraídas todas de un lote común de combustible de base RF06 que contenía 10% de biodiésel en la forma de éster metílico de aceite de colza y se probaron según el método CEC DW10. La pérdida de potencia se registró después de periodos de 24 horas, 32 horas y 48 horas de tiempo de funcionamiento del motor correspondientes, respectivamente, a 3, 4 y 6 ciclos de funcionamiento.

Tabla 4

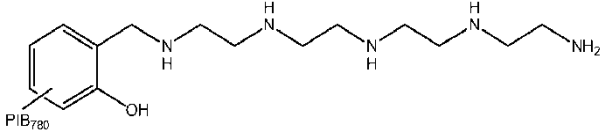
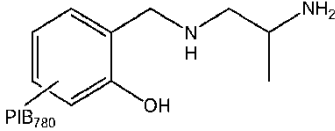
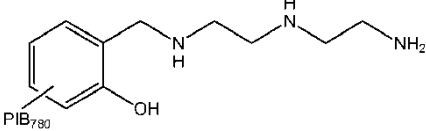
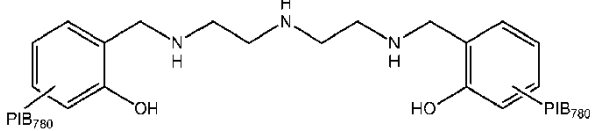
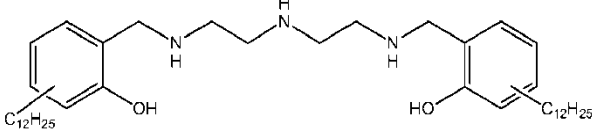
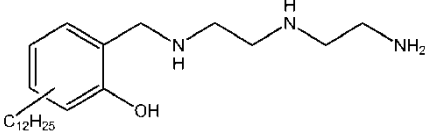
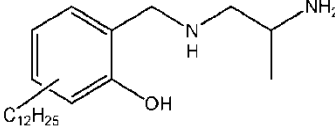
| Composición de Combustible | A (ppm) | C (ppm) | Pérdida de potencia después de un funcionamiento del motor de x horas |        |        |
|----------------------------|---------|---------|-----------------------------------------------------------------------|--------|--------|
|                            |         |         | X = 24                                                                | x = 32 | X = 48 |
| 18 (ref)                   |         | -       | 7,5                                                                   | 10,2   | 13     |
| 19 (comp)                  | 192     | -       | 15                                                                    | -      | -      |
| 20 (comp)                  | 384     | -       | 4,5                                                                   | -      | -      |
| 21 (comp)                  | 576     | -       | 0                                                                     | -      | -      |
| 22 (inv)                   | 384     | 100     | 0,1                                                                   | 0,5    | 1      |
| 23 (inv)                   | 192     | 100     | -1                                                                    | -      | -      |
| 24 (inv)                   | 96      | 100     | 2,1                                                                   | 2      | 2,5    |
| 25 (inv)                   | 96      | 50      | 1,9                                                                   | 2,5    | 4      |

**Ejemplo 6**

- 5 Se prepararon compuestos adicionales usando métodos análogos a los descritos en el Ejemplo 1.

En cada caso, se llevó a cabo una reacción de Mannich al hacer reaccionar formaldehído y para-dodecilfenol con las aminas listadas en la Tabla 5 en la relación molar indicada. Los compuestos se añadieron a partes alícuotas extraídas todas de un lote común de combustible de base RF06 a las dosis de tratamiento indicadas. Las composiciones de combustible resultantes se sometieron a continuación a la prueba de HLPS del Ejemplo 3 y se midió el carbono superficial. Los resultados muestran que los aditivos mejoradores del rendimiento de la presente invención proporcionan una mayor reducción del carbono superficial que los productos de Mannich de fenoles de peso molecular superior.

Tabla 5

| Comp. de Combustible | Aditivo                                                                             | Dosis de tratamiento ppm | Carbono superficial $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| 26 (comp)            |   | 132                      | 93                                            |
| 27 (comp)            |    | 48                       | 169                                           |
| 28 (comp)            |    | 48                       | 113                                           |
| 29 (comp)            |   | 48                       | 120                                           |
| 30 (inv)             |  | 48                       | 23                                            |
| 31 (inv)             |  | 48                       | 14                                            |
| 32 (inv)             |  | 48                       | 22                                            |

PIB<sub>780</sub> se refiere a un residuo de poliisobuteno que tiene un peso molecular medio de 780.

## 5 Ejemplo 7

Se prepararon las composiciones de combustible diésel 35 a 39 posteriores que comprendían los aditivos listados en la Tabla 6 posterior (habiéndose preparado el aditivo mediante métodos según el Ejemplo 1). La composición de combustible diésel 34 se preparó usando el Aditivo A anterior. Los aditivos se añadieron a partes alícuotas extraídas todas de un lote común de combustible de base RF06 y que contenían 1 ppm de cinc (como neodecanoato de cinc). El combustible de base usado procedía de un lote diferente al usado en las pruebas descritas anteriormente y daba un carbono superficial inferior en la prueba de HLPS.

Cada una de las composiciones de combustible se probó usando el equipo de simulador de procedimientos con líquidos calientes (HLPS) descrito en el Ejemplo 3.

Tabla 6

| Comp. de combustible  | Fenol | Amina | Relación molar HCHO:Amina: Fenol | Dosis de tratamiento de principio activo ppm | Carbono superficial $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ |
|-----------------------|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 33 (ref)              | -     | -     | -                                | 0                                            | 58                                            |
| 34 (comp) (Aditivo A) | -     | -     | -                                | 48                                           | 52                                            |
| 35 (inv) (Aditivo C)  | P1    | A1    | 2:1:2                            | 12                                           | 8                                             |
| 36 (inv)              | P1    | A2    | 3:1:3                            | 12                                           | 14,5                                          |
| 37 (inv)              | P1    | A3    | 2 2:1:2                          | 12                                           | 2,7                                           |
| 38 (inv)              | P1    | A4    | 2:1:2                            | 12                                           | 7,5                                           |
| 39 (comp)             | P2    | A1    | 2:1:2                            | 12                                           | 66,5                                          |

Fenol P1 : p-dodecilfenol

5 Fenol P2: fenol sustituido con poliisobuteno de PM 780

Amina A1: tetraetilenpentamina (TEPA)

Amina A2: tris (2-amino-etil)amina (TREN)

Amina A3: etilendiamina (EDA)

Amina A4: aminoetiletanolamina (AEEA)

## 10 Ejemplo 8

A diferencia de las pruebas descritas anteriormente, que son todas pruebas cuantitativas, este ejemplo se refiere a pruebas cualitativas, realizadas para proporcionar una determinación visual de la condición de filtros de combustible presentes bajo dos regímenes de prueba diferentes, a) comparativo y b) según la invención.

15 a) Se aplicó el método de prueba DW10, durante un tiempo de marcha del motor de 32 horas, usando un lote de combustible de base RF06 que contenía 1 ppm de cinc (como neodecanoato de cinc). Se usó un nuevo filtro de combustible. Al final del período de prueba el filtro de combustible se retiró y se inspeccionó, y se encontró que estaba muy descolorido, con un revestimiento de residuo negro sobre la superficie del filtro.

20 b) El método se repitió, también durante un tiempo de marcha del motor de 32 horas, con un nuevo filtro de combustible (pero con los inyectores de combustible inalterados). El combustible era el mismo lote de combustible diésel RF06, pero contenía 1 ppm de cinc (como neodecanoato de cinc), Aditivo A (192 ppm de ingrediente activo) y Aditivo C (50 ppm). Al final del período de prueba el filtro de combustible se retiró y se inspeccionó, y se encontró que apenas estaba descolorido, con una superficie del filtro de color crema.

## Ejemplo 9

25 El Aditivo E se preparó usando un método análogo al descrito en el ejemplo 1. En este caso, se hicieron reaccionar paraformaldehído, etilendiamina y 4-dodecilfenol en una relación molar de aldehído (a) : poliamina (b) : fenol (c) de 2:1:2.

## Ejemplo 10

30 El Aditivo F se preparó usando un método análogo al descrito en el ejemplo 1. En este caso, se hicieron reaccionar paraformaldehído, aminoetiletanolamina y 4-dodecilfenol en una relación molar de aldehído (a) : poliamina (b) : fenol (c) de 2:1:2.

## Ejemplo 11

35 Se prepararon composiciones de combustible diésel que comprendían los aditivos listados en la Tabla 7, añadidos a partes alícuotas extraídas todas de un lote común de combustible de base RF06, y que contenía 1 ppm de cinc (como neodecanoato de cinc). Estos se probaron según el método CEC DW 10, según se detalla en relación con el ejemplo 4. Se midió la pérdida de potencia después de la marcha del motor durante 32 horas.

Tabla 7

| <b>Composición de combustible</b> | <b>Aditivo A (ppm de ingrediente activo)</b> | <b>Aditivo E (ppm de ingrediente activo)</b> | <b>Aditivo F (ppm de ingrediente activo)</b> | <b>% de pérdida de potencia en 32 h</b> |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 40 (comp)                         | 96                                           | -                                            | -                                            | 6,6                                     |
| 41 (inv)                          | -                                            | 121                                          | -                                            | -2,0                                    |
| 42 (inv)                          | 96                                           | 25                                           | -                                            | 3,9                                     |
| 43 (inv)                          | 96                                           | 50                                           | -                                            | 0,3                                     |
| 44 (inv)                          | 96                                           | -                                            | 50                                           | 0,2                                     |

# REIVINDICACIONES

1. El uso de un aditivo en una composición de combustible diésel para mejorar el rendimiento del motor de un motor diésel con un sistema de combustible de alta presión que usa dicha composición de combustible diésel, en donde el aditivo es el producto de una reacción de Mannich entre:

5 (a) un aldehído;

(b) una poliamina; y

(c) un fenol opcionalmente sustituido,

en donde el o cada sustituyente del componente (c) tiene un peso molecular medio de menos de 250; y en donde el motor tiene una presión por encima de 1350 bar.

10 2. El uso según reivindicación 1, en el que la mejora en el rendimiento se puede medir mediante una reducción en la pérdida de potencia del motor y/o una reducción en los depósitos sobre los inyectores del motor.

15 3. Un uso según cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el producto aditivo tiene un peso molecular de menos de 1000.

4. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el componente (a) comprende formaldehído.

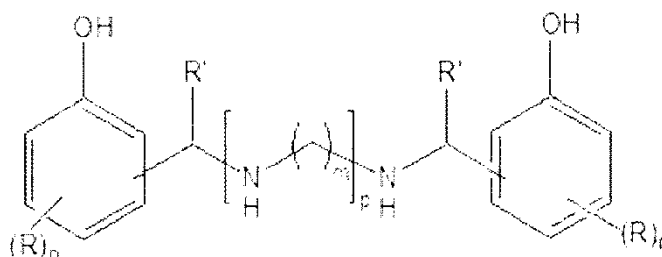
20 5. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el componente (b) es una polialquilenpoliamina.

6. Un uso según la reivindicación 5, en el que el componente (b) es una polietilenpoliamina que tiene entre 3 y 8 átomos de nitrógeno.

25 7. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el componente (c) es un fenol sustituido con alquilo que está monosustituido en la posición para.

8. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el componente (c) tiene un sustituyente alquilo C12.

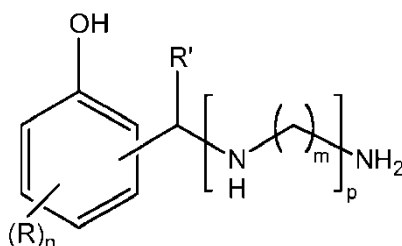
30 9. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el aditivo mejorador del rendimiento incluye moléculas de la fórmula:



35 en la que cada R se selecciona independientemente de un grupo alquilo opcionalmente sustituido y cada R puede ser igual o diferente, R' es un residuo procedente de un componente de aldehído (a), n es de 0 a 4, m es de 1 a 6 y p es de 1 a 12.

10. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el aditivo mejorador del rendimiento incluye moléculas de la fórmula:

40



en la que cada R se selecciona independientemente de un grupo alquilo opcionalmente sustituido y cada R puede ser igual o diferente, R' es un residuo procedente del componente de aldehído (a), n es de 0 a 4, m es de 1 a 6 y p es de 1 a 10.

- 5      11. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el aditivo mejorador del rendimiento está presente en la composición de combustible diésel en una cantidad de 0,01 a 100 ppm.
12. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que la composición de combustible diésel comprende además un detergente que contiene nitrógeno.