

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 609**

51 Int. Cl.:

| | |
|--------------------|-----------|
| C10L 1/223 | (2006.01) |
| C10L 10/00 | (2006.01) |
| C10L 10/06 | (2006.01) |
| C10L 1/2387 | (2006.01) |
| C10L 1/22 | (2006.01) |
| C10L 10/10 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2017 PCT/EP2017/071324**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2018 WO18041710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2017 E 17761215 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3420054**

54 Título: **Aditivo de combustible para la limpieza de un motor de combustión interna**

30 Prioridad:

01.09.2016 DE 102016116348

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

13.04.2021

73 Titular/es:

**TUNAP GMBH & CO. KG (100.0%)
Bürgermeister-Seidl-Strasse 2
82515 Wolfratshausen, DE**

72 Inventor/es:

**CONRAD, IRIS;
HOCHSTEIN, CHRISTOPH y
URBAN, ALFONS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 818 609 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

Aditivo de combustible para la limpieza de un motor de combustión interna

5 La presente invención se refiere al uso de al menos una diarilamina dado el caso alquilada en un combustible o aditivo de combustible para la limpieza de la cámara de combustión de un motor de combustión interna, en particular de un motor de vehículo motorizado.

Antecedentes de la invención

10 El endurecimiento global de la legislación sobre emisiones y la demanda de un menor consumo de combustible conducen en el caso del desarrollo de motores de combustión, tales como por ejemplo motores de vehículos motorizados, a una cilindrada reducida ("*downsizing*"), inyección directa y elevadas presiones de impulso. Las diferentes legislaciones a nivel internacional, la tecnología de motores muy sofisticada desde el punto de vista técnico
15 y las normas de emisiones cada vez más ambiciosas aseguran, además, que los combustibles actualmente disponibles ya no cumplen los requisitos de los motores de los vehículos motorizados. En particular, los procesos químicos en el sistema de combustible pueden conducir a ensuciamientos, depósitos, carbonizaciones y formaciones de pigmentos. Otros factores de influencia para la formación reducida de depósitos e impurezas en el motor son, por ejemplo, las cambiantes calidades de combustibles, la mezcla de proporciones orgánicas, así como un contenido de metal aumentado en el combustible. A partir de ello pueden resultar una emisión de CO₂ aumentada, un consumo aumentado, una mayor susceptibilidad a los fallos del motor, así como reparaciones costosas.

20 Un problema adicional del desarrollo actual es el riesgo aumentado de la aparición de preigniciones durante el funcionamiento del motor. La preignición es un fenómeno de autoencendido que aparece de manera reforzada en caso de carga alta o presiones medias altas y bajas revoluciones ("*Low Speed Pre-Ignition, LSPI, preignición a baja velocidad*"). A este respecto, la combustión empieza ya antes del punto de encendido real.

25 La combustión de golpeteo conocida hasta ahora se debe diferenciar en este sentido de la preignición. A diferencia del golpeteo, la preignición aparece independientemente de la combustión iniciada por la bujía de encendido. El clásico golpeteo en el caso de inyectores directos se efectúa, por tanto, después del punto de encendido, en el caso de la preignición el aumento de presión empieza como consecuencia de la liberación de calor, no obstante, ya antes del punto de encendido. En general, a la preignición le siguen picos de presión extremos y, debido a las altas velocidades de combustión, gradientes de presión extremos y oscilaciones de presión de alta frecuencia. La aparición de preigniciones puede conducir, por tanto, rápidamente a un daño del motor. Las secuencias con un desarrollo de
30 combustión alternado son especialmente dañinas. El potencial de daño de las preigniciones es claramente mayor que en otros fenómenos de autoencendido, como el golpeteo, dado que incluso eventos aislados pueden conducir, debido a picos de presión extremadamente altos, a la destrucción del motor. Esto limita mucho la eficacia de motores modernos.

35 Se pudo demostrar que no hay ninguna relación entre el octanaje o la propensión al encendido y la tendencia a la preignición, lo que confirma que en el caso del clásico golpeteo y la preignición se trata de dos fenómenos de autoencendido diferentes (Kalghatgi G. "The outlook for fuels for internal combustion engines" International J of Engine Research 2014, Vol. 15(4) p. 383-398).

40 Los factores de influencia en la preignición son muy complejos y los mecanismos de activación son objeto de investigaciones actuales. Como posibles causas, sobre todo las gotas de petróleo desprendidas o las partículas incandescentes de depósitos se discuten como el origen de la preignición (Lauer T. et al "Modellansatz zur Entstehung von Vorentflammungen" MTZ 01/2014 S. 64-70; Yasueda, S. et al "Abnormal Combustion caused by Lubricating Oil in High BMEP Gas Engines", MTZ Industrial 3 (2013), p. 34-39; Dahnz, C. et al "Irregular combustion in supercharged spark ignition engines -pre-ignition and other phenomena", International Journal of Engine Research 11 (2010), p. 485-498; Zahdeh, A. et al. "Fundamental Approach to Investigate Pre-Ignition in Boosted SI Engines" SAE Technical Paper 2011-01-0340).

45 Las partículas incandescentes o depósitos desprendidos incandescentes se identificaron como preignición inicial y como desencadenantes de preignición subsiguientes. Los depósitos se disuelven en particular mediante un fuerte golpeteo, de modo que, al final de una preignición, un alto número de depósitos o partículas disueltas vuelan libremente en la cámara de combustión, que, a su vez, en los ciclos de combustión posteriores, pueden conducir a preigniciones adicionales.

50 Por esta razón, son especialmente interesantes los depósitos de la cámara de combustión. Son factores decisivos para la formación de depósitos en canales de entrada y en la cámara de combustión la composición del combustible, el aceite del motor, la construcción del motor, así como las condiciones de funcionamiento del motor.

55 Los aditivos del combustible tienen, asimismo, una influencia importante en la formación del depósito. Se demostró que los clásicos detergentes a base de polibutilenamina y polieteramina reducen los depósitos en canales de entrada, pero al mismo tiempo pueden aumentar los depósitos en la cámara de combustión (Stepien Z. "Intake valve and

combustion chamber deposit formation - the engine and fuel related factors that impacts their growth", NAFTA-GAZ, ROK LXX, N. 4/2014; Cheng S. S. "The Impact of Engine Operating Conditions and Fuel Compositions on the Formation of Combustion Chamber Deposits" SAE Paper 2000-01-2025; Kalghatgi G. T. "Fuel and Additive Effects on the Rates of Growth of Combustion Chamber Deposits in a Spark Ignition Engine" SAE Paper 972841).

5 El documento US 5.536.280 se refiere a composiciones de combustible que contienen difenilamina. En particular se desvela que la adición de difenilaminas conduce a la reducción del golpeteo de un motor de combustión interna debido al aumento del octanaje del combustible.

10 El documento WO 2015/042337 se refiere a un procedimiento para la reducción de la preinflamabilidad en un motor de combustión encendido mediante inyección directa, suministrándose al motor una composición de lubricante, que contiene un aceite de base y un antioxidante sin cenizas.

15 El documento EP 1 918 355 A1 proporciona un procedimiento para la reducción del cierre y para impedir la formación de depósitos en un motor de combustión, comprendiendo el procedimiento la combustión de una composición de combustible, que comprende bencina, etanol y al menos un aditivo de combustible, en el motor.

El documento US 2 107 147 A desvela bencina que contiene del 0,001-1 % de difenilamina para evitar depósitos.

20 "Fuel Additives: Use and Benefits", (20130901), URL: https://www.atc-europe.org/public/Doc113_2013-10-01.pdf, (20160308), 1-13 desvela el uso de antioxidantes en gasolinas para evitar depósitos.

25 Por tanto, existe la necesidad de reducir la formación de depósitos en motores de combustión, en particular en motores de vehículos motorizados, y de limpiar el motor de depósitos existentes. En particular, existe una necesidad de aditivos de combustible que durante el funcionamiento del motor lo limpian de depósitos y reducen la formación adicional de depósitos.

30 Por tanto, el objetivo de la invención era reducir la formación de depósitos en motores de combustión y limpiar el motor, en particular en el funcionamiento en curso, de depósitos.

Breve descripción de las figuras

35 Figura 1: marcha de prueba de motor a modo de ejemplo para la determinación del rendimiento de limpieza de un aditivo de combustible de acuerdo con la presente invención.

Figura 2: tendencia a la preignición de un motor con y sin uso del aditivo de combustible de acuerdo con la invención cuando la cámara de combustión está limpia.

Figura 3: tendencia a la preignición de un motor con y sin uso del aditivo de combustible de acuerdo con la invención después del desarrollo de carbonización.

40 Figura 4: tomas de la cámara de combustión de un motor antes y después del uso del aditivo de combustible de acuerdo con la invención.

Sumario de la invención

45 El objetivo planteado se pudo solucionar sorprendentemente mediante el uso de al menos una diarilamina dado el caso alquilada en un combustible o aditivo de combustible para la limpieza de la cámara de combustión de un motor de combustión interna.

Otros aspectos de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

50 Descripción detallada de la invención

55 Se pudo demostrar sorprendentemente mediante la presente invención que mediante el uso de al menos una diarilamina, que puede estar dado el caso alquilada, en un combustible o aditivo de combustible la cámara de combustión de un motor de combustión interna se puede limpiar mediante combustión del combustible aditivado sin influir negativamente en el rendimiento del motor. Además, mediante el uso de acuerdo con la invención se reduce o evita la nueva formación de depósitos. El término "*limpieza*", tal como se usa en la presente invención, comprende en este sentido, por tanto, tanto la eliminación de depósitos e impurezas existentes (el denominado efecto *clean up*), tales como por ejemplo carbonizaciones y formaciones de pigmento, como la prevención o evitación de la aparición de nuevos depósitos e impurezas (el denominado efecto *keep clean*).

60 La limpieza de acuerdo con la invención de la cámara de combustión comprende en particular la limpieza de la superficie del pistón y/o la limpieza de la boquilla de inyección del motor de combustión interna. La limpieza se efectúa, por tanto, durante la combustión del combustible, que contiene al menos un aditivo de combustible que contiene diarilamina.

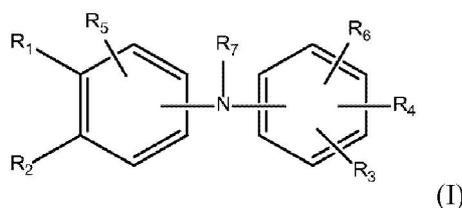
65 Mediante el uso de acuerdo con la invención de la al menos una diarilamina en un combustible o aditivo de combustible

se limpia no solo el motor de combustión de depósitos, sino que se reduce al mismo tiempo la preinflamabilidad del combustible. En este sentido, el motor puede protegerse de manera ventajosa de daños y, por tanto, alargarse el tiempo de funcionamiento máximo del motor así como conservarse de manera permanente su rendimiento.

5 El motor de combustión comprende en particular motores de vehículos y de aeronaves, preferentemente motores de vehículos de motor, aunque no está limitado a ellos. Como alternativa, el motor de combustión puede ser también un motor de combustión usado de manera convencional en máquinas, instalaciones y dispositivos industriales y agrícolas, tal como por ejemplo un motor de cortacésped. En una forma de realización preferente, el motor de combustión es un motor de vehículo motorizado, en particular un motor de gasolina.

10 El combustible es en particular un combustible usado de manera convencional en los motores de combustión mencionados anteriormente, preferentemente una gasolina, tal como por ejemplo la gasolina normal o súper disponible en el mercado. La diarilamina se puede añadir al combustible o bien directamente, o bien, si no, en particular en combinación con otros aditivos, puede estar contenida en un aditivo de combustible.

15 La diarilamina para el uso de acuerdo con la presente invención comprende en particular al menos una diarilamina de acuerdo con la fórmula general (I):



20 estando seleccionados R_1 a R_7 independientemente entre sí de hidrógeno, alquilo C_{1-14} , alquenilo C_{2-14} o arilo C_{5-12} . Las diarilaminas de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento WO 2015/042337, al que se hace referencia en el presente documento en su totalidad.

25 El término "*alquil*" comprende en este sentido hidrocarburos no aromáticos. Un resto alquilo puede ser tanto de cadena lineal como también ramificado o en forma de anillo ("*cicloalquilo*"). El resto alquilo comprende en particular restos de alquilo C_{1-10} , preferentemente alquilo C_{1-6} , de manera especialmente preferente alquilo C_{1-4} . El resto alquilo puede estar seleccionado en particular de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, y t-butilo, pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 3,3-dimetilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3,3-dimetilbutilo, y 2,3-dimetilbutilo. Los restos alquilo pueden ser además sustituidos o no sustituidos. Además, los restos alquilo pueden contener uno o varios heteroátomos ("*heteroalquilo*"). En un resto heteroalquilo están intercambiados uno o varios átomos de C por un heteroátomo, por ejemplo por nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo.

35 El término "*alquenilo*" se refiere a un resto alquilo insaturado, que contiene al menos un enlace doble C-C, que no forma parte de un grupo aromático. Además, un resto alquenilo puede ser tanto de cadena lineal, ramificado o con forma de anillo ("*cicloalquenilo*"). El resto alquenilo comprende en particular alquenilo C_{2-10} , preferentemente alquenilo C_{2-6} , de manera especialmente preferente alquenilo C_{2-4} . El resto alquenilo puede estar seleccionado en particular de $-C(CH_3)=CH_2$, $-CH=CH_2$, $-CH=C(CH_2CH_3)_2$, $-CH=CHCH_3$, $-C(CH_3)=CHCH_3$. Los restos alquenilo pueden ser además sustituidos o no sustituidos. Además, los restos alquenilo pueden contener uno o varios heteroátomos.

40 Un "*resto cicloalqu(en)ilo*" se refiere a un resto alqu(en)ilo monocíclico o policíclico, que no es aromático y comprende al menos tres átomos de carbono. Los restos cicloalqu(en)ilo típicos comprenden en particular ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopent(en)ilo y ciclohex(en)ilo, ciclohept(en)ilo y ciclooct(en)ilo. Los restos cicloalqu(en)ilo pueden ser sustituidos o no sustituidos.

45 El término "*arilo*" se refiere a un resto con estructura aromática y comprende en particular anillos planos con sistema de electrones [pi] deslocalizados, que contiene $4n+2$ electrones [pi], siendo n un número entero. El resto arilo puede contener 5, 6, 7, 8, 9 o más de nueve átomos de C, que pueden ser sustituidos y/o contener heteroátomos ("*heteroarilo*"). Los restos arilo y restos heteroarilo pueden ser monocíclicos o heterocíclicos. Los ejemplos de grupos arilo comprenden fenilo, bifenilo, naftilo, binaftilo, pirenilo, fenantrilo, antraceno, fluorenilo e indenilo. Ejemplos de grupos heteroarilo comprenden pirrolilo, imidazolilo, furilo, tienilo, oxazolilo, tiazolilo, tetrazolilo, piridilo, triazolilo, indolilo, isoindolilo, benzofuranilo, dipenfanilo, benzotienilo y bencimidazolilo.

50 En una forma de realización preferente, dos restos de R_1 a R_6 situados en el átomo de C adyacente forman juntos un anillo de 5, 6 o 7 miembros. Por ejemplo, R_1 y R_2 , R_1 y R_5 , R_2 y R_5 y/o dos de R_4 , R_5 y R_6 forman un anillo de 5, 6, o 7 miembros.

Además, se prefiere que R_1 y R_2 formen juntos un anillo de 5 o 6 miembros, estando seleccionados R_3 a R_6 independientemente entre sí de hidrógeno y alquilo C_{1-6} , y siendo R_7 hidrógeno.

De manera especialmente preferente, la al menos una diarilamina es una difenilamina. Con preferencia se usan difenilaminas mono- y dialquiladas tales como por ejemplo 4-*terc*-butildifenilamina, 4,4'-di-*terc*-butildifenilamina, 4-*terc*-octildifenilamina, 4,4'-di-*terc*-octildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina o 4,4'-di-(1-feniletíl)difenilamina y mezclas de las mismas. Otras difenilaminas habituales comprenden una o varias de octil-, dioctil-, nonil-, dinonil-, decil- y didecildifenilamina. Una difenilamina adicional preferente es difenilamina estirenada.

La concentración de la al menos una diarilamina en el combustible asciende habitualmente a del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,2 % en peso, con respecto al peso total del combustible.

En una forma de realización preferente, el combustible o el aditivo de combustible comprende, además, una o varias polieteteraminas. Habitualmente las polieteteraminas usadas en motores de gasolina son, por ejemplo, las polieteteraminas desveladas en el documento DE 37 32 908 A1, al que se hace referencia en el presente documento en su totalidad.

Una polieteteramina preferente se puede representar por la fórmula $R(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^1))_n\text{A}$, estando seleccionado R de alquilo C_{1-14} , estando seleccionado R^1 de hidrógeno y alquilo C_{1-14} , pudiendo ser n un número de 2-40. Los restos alquilo preferentes están definidos al igual que antes para la diarilamina. A está seleccionado en particular de un grupo compuesto por $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}^2\text{R}^2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3(\text{CH}_2)_m\text{OR}^4$, o $-\text{NR}^5\text{R}^5$, en donde R^2 , R^3 , R^4 y R^5 puede ser independientemente hidrógeno, alquilo C_{1-14} o alqueno C_{1-14} y m un número entre 2 y 12. Una polieteteramina preferente es éter de poli-1,2-butilenoxid-3-aminopropil- C_{11-14} -isoalquilo. La polieteteramina tiene habitualmente un peso molecular medio (M_w) de 500-3000, como se determina mediante cromatografía por permeación de gel (GPC).

El combustible contiene la polieteteramina o la mezcla de polieteteraminas habitualmente en una cantidad de 10 a 700 ppm, preferentemente de 20 a 400 ppm, especialmente de 50 a 200 ppm. La relación en peso de diarilamina con respecto a polieteteramina en el combustible o en el aditivo de combustible asciende habitualmente a de 1:1 a 30:1, preferentemente de 3:1 a 16:1. En estos intervalos y relaciones de cantidad, el uso de polieteteramina puede aumentar el rendimiento de limpieza de la diarilamina con una reducción al mismo tiempo de la preinflamabilidad, mientras que las cantidades mayores de polieteteramina pueden empeorar el rendimiento de limpieza así como la preinflamabilidad en comparación con un combustible no aditivado.

Además de la diarilamina que se va a usar de acuerdo con la invención y polieteteramina opcional, el combustible o el aditivo de combustible puede contener otros aditivos habituales, tales como inhibidores de la corrosión, estabilizadores, antioxidantes o detergentes. Otros aditivos opcionales comprenden modificadores de la fricción (*friction modifier*), mejoradores de la lubricidad (*lubricity improver*), potenciadores del octanaje para gasolinas o mejoradores del índice de cetano para combustibles diésel, así como colorantes.

Los inhibidores de la corrosión son generalmente sales de amonio de ácidos carbónicos orgánicos, ácidos carbónicos o anhídridos de ácido carbónico, que debido a la correspondiente estructura de los compuestos de partida tienden a la formación de película. También las aminas para reducir el valor de pH se encuentran a menudo en inhibidores de la corrosión. Como protección contra la corrosión de los metales no ferrosos se usan generalmente aromatos heterocíclicos.

Como antioxidantes o estabilizadores se deben mencionar en particular aminas como para-fenilendiamina, dicitclohexilamina, morfolina o derivados de estas aminas. Los antioxidantes fenólicos típicos son fenoles estéricamente impedidos como 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol o propionato de alquil-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo)ramificado C7-C9.

Como detergentes para carburadores, inyectores y válvulas (los denominados "*deposit control additives*", aditivos de control de depósitos) son, además, dado el caso, amidas e imidas del anhídrido de ácido succínico de poliisobutileno, polibutenaminas, polibutenpoliaminas así como carbonamidas e -imidas de cadena larga en los combustibles.

Los reductores de fuerza de fricción comprenden en particular monooleados de glicerol. Los mejoradores de la lubricidad son preferentemente ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos. Los potenciadores de octanaje habituales comprenden en particular compuestos orgánicos como por ejemplo éter de metiltercbutilo (MTBE), éter de etiltercbutilo (ETBE), N-metilanilina y compuestos organometálicos como los ferrocenos o el metilciclopentadienil tricarbonilo de manganeso (MMT). Un típico potenciador de cetano es, por ejemplo, el nitrato de 2-etilhexilo.

Como aceites portadores para concentrados de los aditivos que se van a usar de acuerdo con la invención se pueden usar aceites minerales, pero también base lubricante pesada y aceites sintéticos tales como polialfaolefina, éster de ácido trimelítico o poliéter.

El momento de la adición del aditivo de combustible al combustible no está sometido a ninguna limitación. Habitualmente, el aditivo de combustible se puede usar como el denominado "paquete de refinería", mezclándose el combustible ya antes de su marcado comercial con el aditivo de combustible, y como el denominado "paquete de

posventa", mezclándose el combustible habitualmente primero justo antes de su combustión, por ejemplo justo antes o después del repostaje de un vehículo de motor, con el aditivo de combustible, en una dosis adecuada.

Ejemplos

5

La presente invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Se usaron los siguientes aditivos de combustible:

10 Diarilamina: Mezcla de un producto de reacción de difenilamina y 2,4,4-trimetilpenteno.
 Polieteteramina: Éter de poli-1,2-butilenoxid-3-aminopropil-C₁₁₋₁₄-isoalquilo (Mw: 2500).

La concentración final de derivado de difenilamina en el combustible ascendió al 0,14 % en peso.

15 Se determinó la influencia de la tendencia a la preignición así como el rendimiento de limpieza en caso del uso de un combustible de acuerdo con los siguientes ejemplos (variante de aditivo). Como ejemplo comparativo sirvió un combustible sin aditivo.

20 Ejemplo 1: Variante de aditivo 1) 1400 ppm de derivado de difenilamina + 100 ppm de polieteteramina
 Ejemplo 2: Variante de aditivo 2) 1400 ppm de derivado de difenilamina
 Ejemplo 3: Variante de aditivo 3) 1400 ppm de derivado de difenilamina + 500 ppm de polieteteramina Ejemplo comparativo 1: Combustible sin aditivo

Marcha de prueba de motor

25

La marcha de prueba de motor se llevó a cabo en un inyector directo 2-1 con turbocompresor y cabezal indexador.

30 Como combustible de prueba se usó un combustible de baja calidad especificado por Daimler AG. En la primera etapa se realizó un ciclo de limpieza con combustible E5 RON95. Este ciclo de limpieza tiene el objetivo de limpiar la cámara de combustión completamente y establecer un "estado cero".

35 A continuación se llevaron a cabo marchas permanentes de preignición (VEDL limpia), por un lado con combustible de prueba no aditivado así como con combustible de prueba que se mezcló con el aditivo que se va a someter a prueba en cada caso, y se registró el número de preigniciones por medio de sensores de presión para cada cilindro. La marcha permanente de preignición consistió en varios ciclos consecutivos del mismo tipo. Un ciclo duró 20 minutos, de los cuales 15 min en caso de funcionamiento de carga total con condiciones límite típicas para preigniciones, es decir, revoluciones < 2000 1/min y válvula de estrangulación completamente abierta, así como 5 min de carga parcial en caso de revoluciones inalteradas y válvula de estrangulación casi cerrada. Se llevaron a cabo en cada caso 3 marchas durante una hora. Esta marcha de prueba debería mostrar la influencia del aditivo en comparación con el combustible no aditivado en el número de preigniciones cuando la cámara de combustión está limpia.

40

En la tercera etapa siguió una nueva marcha de limpieza con combustible E5 RON95 para restablecer el estado cero. Este "estado cero" se documentó endoscópicamente y a continuación se comparó con los exámenes posteriores.

45 A continuación se llevó a cabo una marcha permanente de carbonización de 36 h (VKDL). Con esta marcha permanente se simuló un típico ciclo de ciudad, limitándose la temperatura del medio de refrigeración a 70 °C para acumular carbonizaciones reproducibles en la cámara de combustión. Esta marcha permanente de carbonización se efectúa tanto con combustible de prueba aditivado como con combustible no aditivado como referencia. El alcance de la contaminación se evaluó visualmente por medio de un endoscopio y se comparó con las imágenes antes de la marcha permanente de carbonización. Se inspeccionaron la cámara de combustión con superficie de pistón y punta de boquilla de inyección.

50

Por último, se efectuó de nuevo una marcha permanente de preignición (VEDL carbonizada) para determinar el número de preigniciones con cámara de combustión carbonizada.

55

Antes de las marchas permanentes de preignición se efectuó en cada caso un cambio de aceite para excluir cualquier influencia del aceite del motor.

60 La marcha de prueba de motor para la determinación del rendimiento de limpieza de un aditivo de combustible de acuerdo con la presente invención como se describió antes se representa esquemáticamente en la Figura 1.

Determinación de la tendencia a la preignición cuando la cámara de combustión está limpia

65 El número de preigniciones cuando la cámara de combustión está limpia se muestra en la Figura 2. Se demostró que el número de preigniciones cuando la cámara de combustión está limpia en el primer ciclo con aditivo del ejemplo 1 y 2 así como combustible no aditivado eran cero y aumentaron solo durante el segundo ciclo con todos los aditivos. Con

el aditivo del ejemplo 3 se contaron en la segunda medición ya en el primer ciclo 2 eventos de preignición. Después de dos ciclos se contó con combustible no aditivado (ejemplo comparativo) un evento de preignición, con el aditivo del ejemplo 1 once, con el aditivo del ejemplo 2 cuatro y con el aditivo del ejemplo 3 hasta quince eventos. Cuanto mayor era la proporción de polieteramina, más eventos de preignición se registraban, en particular ya en el primer ciclo. Un aumento de los eventos se efectuó, no obstante, cuando la cámara de combustión estaba limpia con todos los aditivos en comparación con combustible no aditivado. Es decir, la polieteramina tiene una mayor tendencia a la preignición que la difenilamina.

Determinación de la limpieza de la cámara de combustión

Las tomas endoscópicas de la cámara de combustión antes o después de la marcha permanente de carbonización (VKDL 36 h) mostraron que en el caso del uso de acuerdo con la invención de aditivos que contienen difenilamina se formaban menos depósitos en la cámara de combustión que sin aditivo. Los aditivos de los ejemplos 1 y 2 parecían ser comparables, en el ejemplo 3, con la mayor proporción de polieteramina se observaron más depósitos.

Una comparación de las puntas del inyector mostró que en particular el aditivo del ejemplo 1 alcanzó una reducción de los depósitos en los inyectores.

Determinación de la tendencia a la preignición después de la carbonización

En la segunda marcha permanente de preignición (VEDL carbonizada después de 36h VKDL) se pudo observar con el aditivo de los ejemplos 1 y 2 una clara reducción de los eventos de preignición (Figura 3). El número de inflamabilidades previas se redujo a la mitad de manera reproducible en comparación con combustible de prueba no aditivado. Esta reducción a la mitad confirma el efecto de limpieza de los dos aditivos. En este caso se mostró un efecto de conservación de limpieza. El aditivo del ejemplo 3 condujo a un aumento de los eventos de preignición, dado que también el efecto de limpieza es menor y, por lo tanto, el efecto negativo de los aditivos sobre la preignición ya no se puede compensar mediante la limpieza.

En resumen, en la presente invención se pudo observar de manera sorprendente que mediante la limpieza o reducción de los depósitos de la cámara de combustión de un motor de vehículo motorizado se reduce también la tendencia a la preignición. El uso de acuerdo con la invención de derivados de difenilamina conduce en este sentido a un alto rendimiento de limpieza con respecto a depósitos de la cámara de combustión sin influir en este sentido en el rendimiento del motor. Mediante la limpieza se compensa el efecto negativo general de los aditivos en la preignición y viceversa. Las polieteraminas pueden aumentar adicionalmente en el caso del uso en una cierta relación de masa con respecto a difenilamina o derivado de difenilamina su rendimiento de limpieza por lo que respecta a depósitos del inyector. En particular se pudo lograr que el aditivo del ejemplo 1 alcance con una menor proporción de polieteramina de 100 ppm un mejor rendimiento de limpieza con respecto a inyectores que la difenilamina pura (ejemplo 2). En caso de una alta proporción de polieteramina crecen tanto los depósitos en inyectores como los depósitos en la cámara de combustión, como muestran los resultados con el aditivo del ejemplo 3. En este caso, la limpieza no es suficiente para compensar la influencia negativa en la preignición.

Aunque, por tanto, mediante los ejemplos representados se pudo mostrar que el uso de acuerdo con la invención de derivados de difenilamina conduce a un alto rendimiento de limpieza, el uso combinado de derivados de difenilamina y polieteramina como se describió anteriormente es preferente, dado que este posibilita una combinación de un buen efecto de limpieza en la cámara de combustión así como en los inyectores con una disminución simultánea de la preignición.

Ejemplo 4:

Para el ejemplo 4 se usó el siguiente aditivo de combustible (variante de aditivo 4):

Diarilamina: Difenilamina estirenada

Polieteramina: Éter de poli-1,2-butilenoxid-3-aminopropil-C₁₁₋₁₄-isoalquilo (Mw: 2500).

La concentración final de derivado de difenilamina en el combustible ascendió a 1600 ppm, de polieteramina 100 ppm.

Se examinó el rendimiento de limpieza de la variante de aditivo 4 en el vehículo después del modo de conducción con combustible aditivado.

Ejecución del ensayo:

El ensayo de limpieza práctico se llevó a cabo con un Volkswagen VW Polo 4 cilindros TSI, 1,2 litros de inyector directo. El kilometraje inicial fue de 40986 km. El vehículo se hizo funcionar con combustible E5 RON95 habitual en el mercado, al que se añadió la variante de aditivo 4 en una concentración correspondiente. La cámara de combustión del vehículo se evaluó endoscópicamente y se documentó antes del comienzo del ensayo (Figura 4a: tomas de cámara de combustión antes del ensayo práctico, de manera ejemplar desde un cilindro). Después de un kilometraje de 764

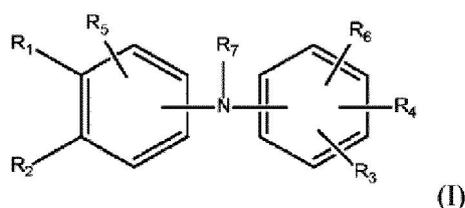
km con perfil de conducción mixto (ciudad, interurbano, autopista) con combustible aditivo, se volvió a examinar la cámara de combustión de manera endoscópica.

Determinación de la limpieza de la cámara de combustión:

- 5 Las tomas endoscópicas muestran que en el caso de todos los cilindros en la base del pistón se puede constatar una reducción de la cantidad de depósitos. Además, se pudo observar de manera sorprendente después del uso del combustible aditivado en todos los cilindros en una zona determinada de la base del pistón una eliminación completa de los depósitos (Figura 4b: tomas de cámara de combustión después de la aplicación de aditivo en el ensayo práctico).
- 10 Se asume que esta es la zona en la que se efectúa una humectación de la superficie mediante el chorro de inyección.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de al menos una diarilamina, que puede estar alquilada, en un combustible o aditivo de combustible para la limpieza de la cámara de combustión de un motor de combustión interna, caracterizado por que la limpieza comprende tanto la eliminación de depósitos e impurezas existentes como la prevención o evitación de la aparición de nuevos depósitos e impurezas.
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, comprendiendo la limpieza de la cámara de combustión la limpieza de la superficie del pistón y/o la limpieza de la boquilla de inyección.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, siendo el motor de combustión un motor de vehículo motorizado.
4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, para reducir al mismo tiempo la preinflamabilidad del combustible.
- 15 5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, estando seleccionada la al menos una diarilamina de diarilaminas de la fórmula general (I):



- 20 estando seleccionados R_1 a R_7 independientemente entre sí de hidrógeno, alquilo C_{1-14} , alquenilo C_{2-14} o arilo C_{5-12} .
6. Uso según la reivindicación 5, formando dos restos de R_1 a R_6 situados en el átomo de C adyacente juntos un anillo de 5, 6 o 7 miembros.
- 25 7. Uso según la reivindicación 5 o 6, formando R_1 y R_2 juntos un anillo de 5 o 6 miembros, estando seleccionados R_3 a R_6 independientemente entre sí de hidrógeno y alquilo C_{1-6} , y siendo R_7 hidrógeno.
8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, estando seleccionada la al menos una diarilamina de difenilaminas, que comprenden una o varias de octil-, dioctil-, nonil-, dinonil-, decil- y didecildifenilamina.
- 30 9. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, ascendiendo la concentración de la al menos una diarilamina a del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso, con respecto al peso total del combustible.
- 35 10. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el aditivo de combustible además una o varias polieteteraminas.
11. Uso según la reivindicación 10, ascendiendo la relación en peso de diarilamina con respecto a polieteteramina en el combustible o en el aditivo de combustible a de 3:1 a 16:1.
- 40 12. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, siendo el combustible una gasolina.

Figura 1:

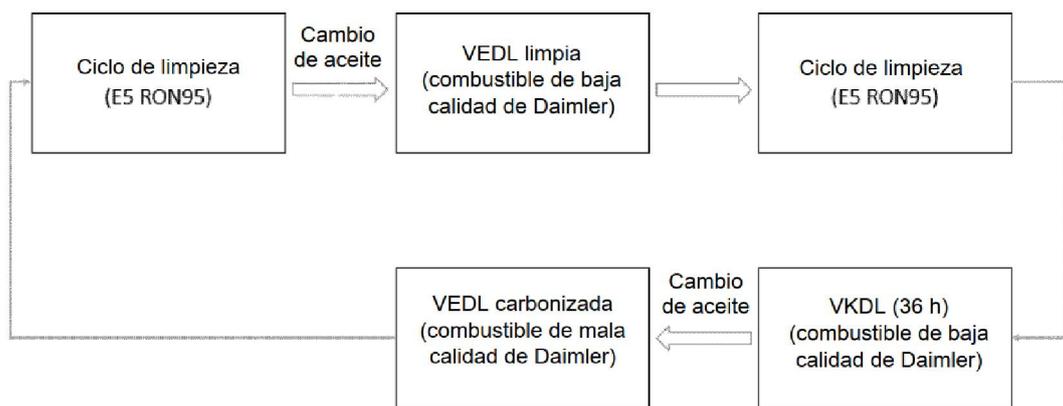


Figura 2:

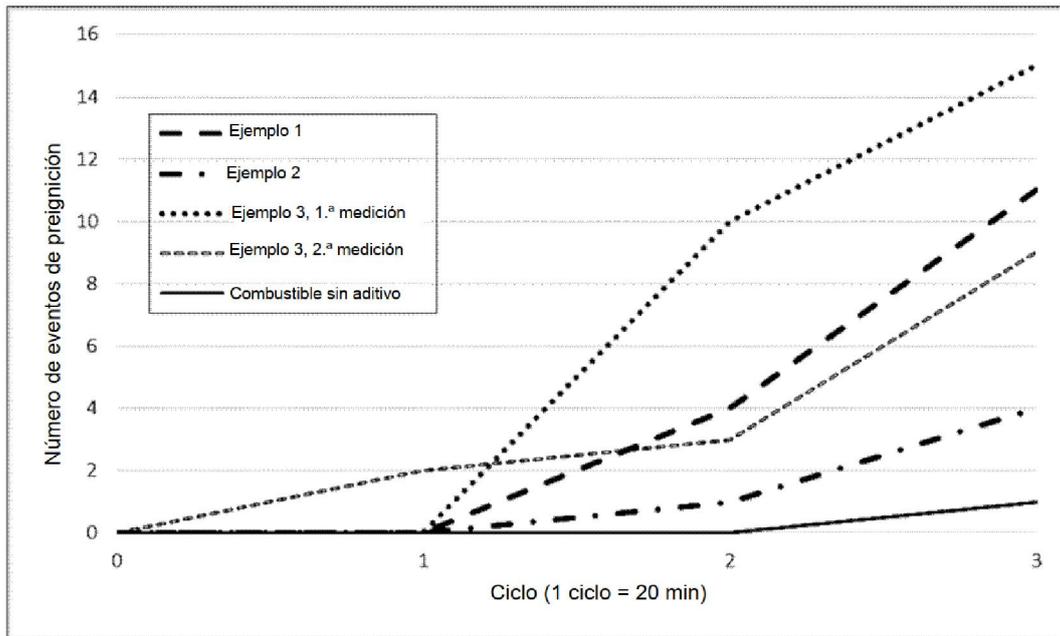


Figura 3:

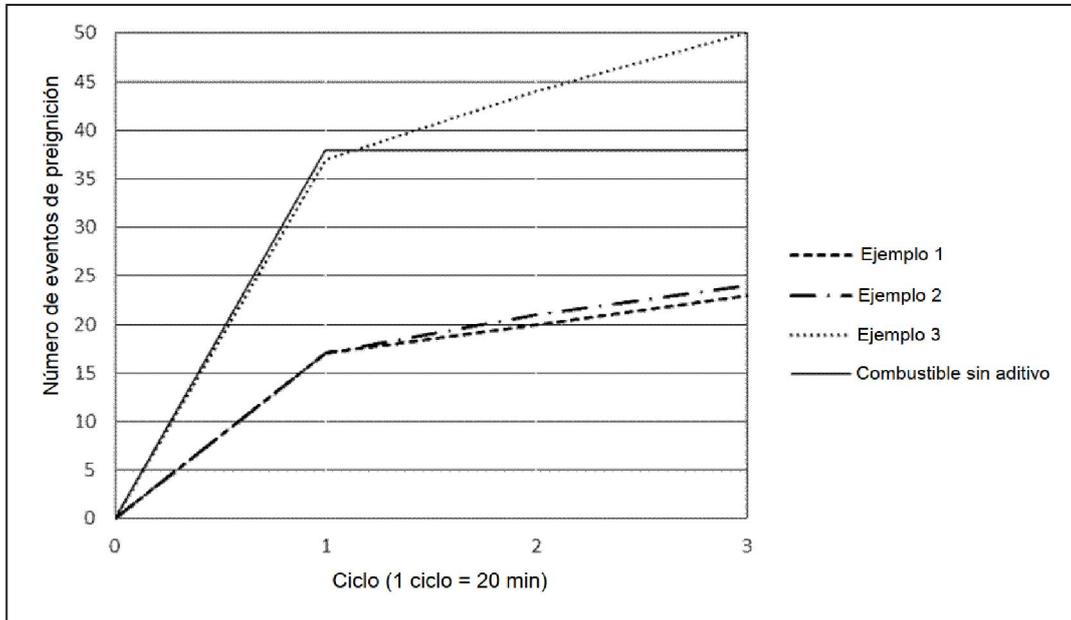


Figura 4a:

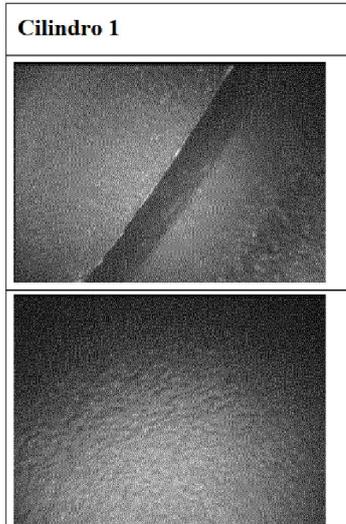


Figura 4b:

