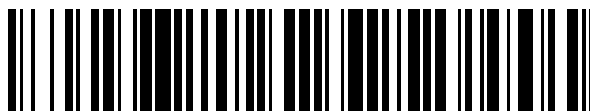


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 574**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 43/76</b>	(2006.01)	<b>A01N 35/00</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/16</b>	(2006.01)	<b>C09K 15/30</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/232</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/183</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/233</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/185</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/18</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/19</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/182</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/222</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/14</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/223</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/22</b>	(2006.01)		
<b>C10M 141/06</b>	(2006.01)		
<b>C10L 10/04</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2010 PCT/EP2010/058701**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2011 WO11006734**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2010 E 10725751 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2453741**

54 Título: **Uso de mezcla de aditivos para la aditivación bactericida y anticorrosiva de biocombustibles**

30 Prioridad:

**13.07.2009 DE 102009033161**

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

**12.01.2018**

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS  
GEORGES CLAUDE (100.0%)  
75, Quai d'Orsay  
75007 Paris , FR**

72 Inventor/es:

**BEILFUSS, WOLFGANG;  
GRADTKE, RALF;  
KNOPF, JENNIFER y  
KRULL, INGO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 649 574 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 mezcla de aditivos para la aditivación bactericida y anticorrosiva de biocombustibles

La invención se refiere a una mezcla de aditivos para la aditivación bactericida y anticorrosiva de combustibles. El aditivo puede formularse como un concentrado o como un semiconcentrado líquidos. La invención se refiere además al uso de la mezcla de aditivos para la aditivación bactericida y anticorrosiva de biocombustibles, y a combustibles aditivados de manera correspondiente. La invención también se refiere a un método para hacer funcionar un sistema con un combustible que comprende los componentes de la mezcla de aditivos de la invención.

En los sistemas que entran en contacto con combustibles (tales como aceite de calentamiento) (tanques de almacenamiento, conductos, válvulas, filtros, sondas, instrumentos de medida, quemadores, etc.), se usan diferentes materiales, por ejemplo plásticos, metales y aleaciones, especialmente materiales que contienen cobre. Debido a la interacción de tiempos de almacenamiento largos, composiciones diferentes del combustible e influencias externas tales como formación de agua de condensación, y procesos de degradación oxidativa y/o microbiana, la composición del combustible puede cambiar y conducir a fenómenos consiguientes no deseados. Estos fenómenos consiguientes incluyen corrosión, turbidez, hasta e incluyendo, precipitación (formación de "lodo"), bloqueo de filtros y desgaste de materiales. Esto puede conducir a un fallo del sistema y a la necesidad de reparaciones caras. Surgen problemas similares en sistemas de procesamiento de combustibles tales como motores diésel estacionarios y móviles y los correspondientes sistemas de inyección.

La técnica anterior describe composiciones biocidas para combustibles. Por ejemplo, el documento DE 103 40 830 A1 describe composiciones a base de compuestos de depósito de formaldehído y antioxidantes, y el uso de los mismos para conservar productos industriales, por ejemplo combustibles. Un compuesto de depósito de formaldehído ilustrativo es N,N'-metilénbis(5-metiloxazolidina), que vende Schülke & Mayr GmbH (Norderstedt, República Federal de Alemania) como Grotan<sup>®</sup> OX (Grotamar<sup>®</sup> 71, Mar<sup>®</sup> 71). Las composiciones tienen una capacidad de almacenamiento como concentrados muy buena, y tienen un nivel constantemente bajo de deformación del recipiente de plástico que contiene el concentrado ("efecto de estrechamiento").

El documento DE 199 61 621 A1 se refiere a composiciones que comprenden un N-formal bactericida, un fungicida y un estabilizante, para uso, por ejemplo, en aditivos para combustibles. Las composiciones son estables en almacenamiento y tienen buena capacidad de medida.

En los sistemas mencionados, así como combustibles fósiles tales como aceite mineral, se están usando cada vez más biocombustibles (tales como biodiésel), que comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos, tales como ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), por ejemplo éster metílico de aceite de colza (RME). Esto es debido tanto a estipulaciones legales y apoyo financiero como a la nueva percepción de que, en la generación de energía a partir de materias primas renovables, la liberación de CO<sub>2</sub> sea neutra para el clima. Desde el uso de los biocombustibles, sin embargo, ha habido un aumento significativo en problemas de compatibilidad de materiales. Se asume que el biodiésel, por ejemplo, lixivia iones cobre de los constituyentes de los sistemas que contienen cobre. El contenido aumentado de iones cobre, a su vez, acelera la descomposición del biodiésel y conduce en última instancia a los problemas mencionados anteriormente.

La solicitud de patente internacional WO 2008/065015 describe una composición de combustible biodiésel que está estabilizada frente a la oxidación mediante antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, y estabilizada frente a la corrosión mediante desactivadores de metales de triazol. La solicitud de patente internacional WO 2008/065015 no trata sobre composiciones biocidas.

La solicitud de patente internacional WO 2009/060057 A2 se refiere al uso de biocidas solubles en agua en biodiésel. Un ejemplo de un biocida es la 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina). Para mejorar la eficacia de los biocidas, se proponen éteres. Los éteres según la solicitud de patente internacional WO 2009/060057 A2 se necesitan en una cierta cantidad para disolver los biocidas en el biodiésel. Sin embargo, los éteres forman fácilmente peróxidos, que pueden convertir constituyentes en el biodiésel, inactivar antioxidantes y desgastar material. La actividad biocida de los éteres, además, no es comparable con la de compuestos de depósito de formaldehído, y por lo tanto (también como aceleradores) tienen que usarse a una concentración más alta, y por lo tanto no son rentables. Además, los éteres tienen un punto de inflamación comparativamente bajo y pueden conducir a un etiquetado de productos menos favorable.

Por esta razón, es deseable añadir al combustible aditivos mejorados que supriman estas molestas influencias (descomposición del biodiésel, formación de lodo) o que no permitan que surjan en absoluto, sin necesitar usar éteres necesariamente. Más particularmente, fue un objeto de la presente invención proporcionar mezclas de aditivos que sean adecuadas para la aditivación biocida y anticorrosiva de los combustibles que comprenden proporciones de materias primas renovables, por ejemplo biodiésel. Las mezclas de aditivos deben ser también estables como concentrados y ser fáciles de dosificar.

Se ha encontrado ahora que, sorprendentemente, estos objetos se consiguen mediante el uso de una mezcla de aditivos que comprende

- a) al menos un N-formal,
- b) al menos un antioxidante y
- c) al menos un inhibidor de la corrosión;

5 para la aditivación biocida e inhibidora de la corrosión de combustibles, que comprenden proporciones de ésteres metílicos de ácidos grasos, siendo inhibida preferiblemente la corrosión del cobre.

Según el uso reivindicado, los aditivos protegen a los combustibles a los que se añaden frente a la infestación por bacterias, levaduras y mohos, y al mismo tiempo les dotan de la protección necesaria frente a la corrosión. Las ventajas de las mezclas de aditivos se encuentran en el caso de la adición a combustibles que comprenden componentes compuestos de materias primas renovables, por ejemplo biodiésel.

10 a) N-formal

La mezcla de aditivos según el uso de la invención comprende al menos un N-formal. Las ventajas de estos ingredientes microbiocidas activos se describen en el documento DE 103 40 830 A1.

15 Los N-formal son compuestos de depósito de formaldehído seleccionados de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina), 2,2',2''-(hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triil)-trietanol,  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -trimetil-1,3,5-triazina-(2H,4H,6H)trietanol, tetrahidro-1,3,4,6-tetraquis(hidroximetil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona, dimetilurea y los productos Grotan OF (metilenbis(5-metiloxazolidina) + urea) y Grotan OK (metilenbis(5-metiloxazolidina) + urea + etilenglicol).

Un compuesto de depósito de formaldehído preferido es 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina).

b) Antioxidante

20 La mezcla de aditivos de la invención comprende al menos un antioxidante. Los antioxidantes se seleccionan de fenoles impedidos estéricamente, elegidos de 3-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA), 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT), o 2,6-di-t-butilfenol.

Se prefieren como antioxidantes el 2,6-di-terc-butilfenol y el BHT.

c) Inhibidor de la corrosión

25 La mezcla de aditivos según el uso de la invención comprende, como componente obligatorio adicional c), al menos un inhibidor de la corrosión. Los inhibidores de la corrosión preferidos son líquidos o son suficientemente solubles en el compuesto de depósito de formaldehído a temperatura ambiente. Los inhibidores de la corrosión son derivados de triazol, por ejemplo benzotriazol, toliiltriazol o N-N-bis(2-etilhexil)((1,2,4-triazol-1-il)metil)amina.

Se da preferencia al uso de N-N-bis(2-etilhexil)((1,2,4-triazol-1-il)metil)amina, que es suministrada por BASF SE (Ludwigshafen, República Federal de Alemania) como Irgamet<sup>®</sup> 30.

30 Cantidades de los componentes a), b) y c)

En las mezclas de aditivos preferidas de acuerdo con la invención, la relación de pesos del componente b) al componente c) es típicamente 20 : 1 a 1 : 20, preferiblemente 1 : 10 a 10 : 1, especialmente 1 : 4 a 4 : 1, por ejemplo 1 : 1.

35 Como se explica en lo sucesivo, los aditivos de la invención se formulan típicamente como concentrados o semiconcentrados líquidos.

Concentrado líquido

40 En las mezclas de aditivos de la invención formuladas como concentrados líquidos, la proporción del componente a) es preferiblemente al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, especialmente al menos 90% en peso, por ejemplo 92% en peso. Las proporciones de los componentes b) y c) son típicamente cada una al menos 0,5% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso, especialmente al menos 2 en peso, por ejemplo 4% en peso. Se da preferencia particular a concentrados líquidos que consisten en los componentes a), b) y c), es decir, no comprenden constituyentes adicionales.

Un concentrado líquido particularmente preferido consiste en:

- a) 92% en peso de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina),
- 45 b) 4% en peso de 2,6-di-terc-butilfenol y
- c) 4% en peso de Irgamet 30.

El concentrado líquido se prepara cargando inicialmente el componente a) (por ejemplo 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina)) y disolviendo después el componente b) (tal como 2,6-di-terc-butilfenol o BHT) y el componente c) (tal como Irgamet 30) mientras se agita. El producto es transparente e incoloro a amarillo pálido.

5 Los concentrados líquidos de la invención se usan profilácticamente en combustibles que están aún por ser infestados microbianamente en concentraciones de 20 a 100 mg/l (ppm), y en combustibles que ya han sido contaminados en cantidades de 200 a 1.000 ppm.

#### Semiconcentrado

10 En las mezclas de aditivos de la invención que se han formulado como un semiconcentrado, la proporción del componente a) es típicamente al menos 5% en peso, preferiblemente al menos, preferiblemente al menos 10% en peso, especialmente al menos 15% en peso, por ejemplo 20% en peso. Los componentes b) y c) están presentes típicamente en una cantidad en cada caso de al menos 0,1% en peso, preferiblemente al menos 0,25% en peso, especialmente al menos 0,5% en peso, por ejemplo 0,9% en peso.

15 Los semiconcentrados comprenden, así como los componentes a), b) y c) de la invención, un vehículo. Los ejemplos de vehículos se seleccionan de aceite diésel, aceite biodiésel, ésteres metílicos de ácidos grasos, aceite mineral (p.ej., ShellSol A 150), hidrocarburos alifáticos o aromáticos (tales como tolueno), alquilbencenos, por ejemplo Marlican (RG), y mezclas de los mismos. La cantidad del vehículo en el concentrado es preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso, especialmente al menos 70% en peso, por ejemplo 78% en peso.

Un semiconcentrado particularmente preferido comprende:

- 20 a) 20% en peso de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina),  
 b) 0,9% en peso de 2,6-di-terc-butilfenol  
 c) 0,9% en peso de Irgamet 30

y, como el resto, un hidrocarburo como vehículo que es soluble en hidrocarburos que contienen FAME, por ejemplo combustible diésel. Por ejemplo, los vehículos usados son, por ejemplo, ShellSol A 150 o alquilbenceno (Marlican).

25 Para preparar el semiconcentrado, se carga inicialmente el vehículo y el componente a) (tal como 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina)), el componente b) (tal como 2,6-di-terc-butilfenol o BHT) y el componente c) (tal como Irgamet 30) se disuelven mientras se agita. El producto es transparente e incoloro a amarillo pálido.

30 Los semiconcentrados de la invención se usan profilácticamente en combustibles que están aún por ser infestados microbianamente en concentraciones de 100 a 500 ppm, y en combustibles que ya han sido contaminados en cantidades de 1.000 a 5.000 ppm.

La invención se refiere al uso de la mezcla de aditivos de la invención para la aditivación biocida y anticorrosiva de combustibles, y a la protección de los mismos frente a la degradación oxidativa.

35 Según la invención, la corrosión del cobre en particular como constituyente de los materiales de los sistemas a través de los que fluye el combustible o en los que se almacena. Como se mencionó anteriormente, la corrosión del cobre presentaba un problema especialmente cuando el combustible comprende proporciones de materias primas renovables, por ejemplo FAME. La proporción de materias primas renovables (tales como FAME) que está presente típicamente en el combustible es hasta 100% en volumen, preferiblemente hasta 20% en volumen, especialmente hasta 10% en volumen, tal como 5 a 7% en volumen.

40 Según la invención, los componentes a), b) y c) se usan en el combustible en una cantidad que asegura una protección eficaz frente al ataque microbiano y frente a influencias oxidativas y corrosivas. En el combustible, la proporción del componente a) debe ser al menos 5 ppm, más preferiblemente al menos 100 ppm y de manera especialmente preferible al menos 200 ppm, por ejemplo 500 ppm. Las proporciones de los componentes b) y c) deben ser cada una al menos 0,25 ppm, preferiblemente al menos 5 ppm y más preferiblemente al menos 10 ppm, por ejemplo 25 ppm.

45 Los componentes a), b) y c) se usan - en combinación - en los combustibles preferiblemente en la forma de los concentrados o semiconcentrados líquidos de la invención. Se usan de acuerdo con la invención en lubricantes, concentrados y emulsiones lubricantes de refrigeración, aceites de transformadores, combustibles, biocombustibles, biodiésel, combustibles diésel, querosenos, aceites pesados, aceites de calentamiento, aceites minerales, todos los cuales se denominan aquí combustibles. Se usan preferiblemente en combustibles con una proporción de material compuesto de materias primas renovables, especialmente biodiésel.

50 Las formulaciones de la invención pueden combinarse con ingredientes biocidas activos adicionales, aditivos funcionales y auxiliares, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2009/060057 A2, el documento DE 10 2006 035013 A1 o el documento DE 103 40 830 A1.

La combinación de los componentes a), b) y c) se usa en los combustibles añadiendo preferiblemente un concentrado o un semiconcentrado líquidos. Alternativamente, es posible añadir los componentes a), b) y c) individualmente, pero esta alternativa no se prefiere.

Los concentrados o semiconcentrados líquidos de la invención tienen las siguientes ventajas:

- 5    - son transparentes, homogéneos, fluidos, de baja viscosidad, de libre fluidez, de bajo olor, fácilmente distribuibles, fácilmente incorporables, poseen buena estabilidad (estabilidad en frío, estabilidad en almacenamiento, estabilidad térmica suficiente) y son fáciles de manejar;
- tienen un amplio perfil de acción: son activos bactericidamente, fúngicamente y algicidamente, protegen frente a la degradación oxidativa, dan un buen revestimiento sobre las superficies a ser tratadas, protegen frente a la
- 10    - corrosión, especialmente en el caso de metales no ferrosos;
- protegen a los sistemas y materiales que entran en contacto con los combustibles, especialmente biocombustibles;
- impiden eficazmente la formación de lodo en sistemas y recipientes de combustibles;
- mejoran la vida útil de los productos tratados;
- 15    - mejoran las propiedades lubricantes de los productos tratados;
- poseen buena compatibilidad con multitud de materiales;
- tienen buena solubilidad en diferentes bases, tales como aceites;
- poseen buena capacidad de disolución para aditivos agregados/adicionales;
- no se requieren disolventes adicionales, y
- 20    - potencian el calor calorífico del aceite de calentamiento.

Las ventajas de la invención son evidentes, más particularmente a partir de los ejemplos que siguen.

### **Ejemplos**

A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes se basan en peso.

Ejemplo 1

Materiales usados:

- 3,3'-metiltenbis(5-metiloxazolidina)
- bronce 63 (100x20x1 mm), N° Cat.: 16-24, de Riegger Industriehandel, Reinbek, República Federal de Alemania
- cobre E ((100x20x1 mm), N° Cat.: 15-54, de Riegger
- combustible diésel a EN 590, con 5% (V/V) de ésteres metílicos de ácidos grasos

Procedimiento: Las disoluciones y la lámina de metal se introdujeron cada una en una botella de cuello ancho de 500 ml. Las disoluciones 1A-1C no se agitaron; las disoluciones 1D-1G se agitaron con un agitador magnético. La apariencia de las disoluciones se evaluó visualmente.

Muestra	Experimento	Inicio	Después de 4 semanas	Después de 6 semanas
1A	Lámina de Cu en diésel; sin agitación	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
1B	Lámina de Cu en diésel + 500 ppm de 3,3'-metiltenbis(5-metiloxazolidina); sin agitación	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla ligeramente turbia
1C	Lámina de Cu en diésel + 50 ppm de 3,3'-metiltenbis(5-metiloxazolidina); sin agitación	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla turbia
1D	Lámina de Cu en diésel; con agitación	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
1E	Lámina de Cu en diésel + 500 ppm de 3,3'-metiltenbis(5-metiloxazolidina); con agitación	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución altamente turbia, algo de revestimiento oscuro sobre la lámina y en la base de la botella
1F	Lámina de Cu en diésel + 50 ppm de 3,3'-metiltenbis(5-metiloxazolidina); con agitación	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente, pelusa en la disolución
1G	Lámina de bronce en diésel + 500 ppm de 3,3'-metiltenbis(5-metiloxazolidina); con agitación	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla turbia, algo de revestimiento oscuro sobre la lámina y en la base de la botella

Ejemplo 2

Materiales usados:

- 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina)
- semiconcentrado 2: 20% de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina), 0,9% de di-terc-butilfenol, 0,9% de Irgamet 30; disueltos en ShellSol A 150
- cobre E ((100x20x1 mm), N° Cat.: 15-54, de Riegger
- combustible diésel a EN 590, con un contenido de 5% (V/V) de ésteres metílicos de ácidos grasos

Procedimiento: Las disoluciones y la lámina de metal se introdujeron cada una en una botella de cuello ancho de 500 ml y se agitaron a temperatura ambiente con un agitador magnético.

Muestra	
2A	Diésel, agitada
2B	Diésel + lámina de cobre, agitada
2C	Diésel + 500 ppm de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina); agitada
2D	Diésel + lámina de cobre + 500 ppm de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina)
2E	Diésel + 2.500 ppm de semiconcentrado 2, agitada
2F	Diésel + lámina de cobre + 2.500 ppm de semiconcentrado 2, agitada

Contenido de cobre mg/l (ppm)	2 días	1 semana	2 semanas	3 semanas	6 semanas
2A	0,1	0,1	0,2	no determinado	0,1
2B	1,3	1,5	1,8	1,6	2,3
2C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
2D	0,6	0,6	0,8	1,0	1,0
2E	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2
2F	no determinado	0,5	no determinado	0,7	0,7

Apariencia	2A	2B	2C	2D	2E	2F
Inicio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 1 semana	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 2 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 3 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 5 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	líquido amarillo transparente	disolución amarilla turbia	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 10 semanas	disolución amarilla transparente	líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 11 semanas	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 12 semanas	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 13 semanas	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	turbia	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	amarillo algo más intenso	amarillo algo más intenso



Apariencia	2A	2B	2C	2D	2E	2F
después de 14 semanas	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	turbia, un poco de lodo marrón en la base	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	amarillo algo más intenso	amarillo algo más intenso, migas marrones en la disolución
después de 15 semanas	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	turbia, un poco de lodo marrón en la base	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	amarillo algo más intenso	amarillo algo más intenso, migas marrones en la disolución
después de 20 semanas	disolución amarilla transparente	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	turbia, un poco de lodo marrón en la base	lodo rojo en la base de un líquido amarillo turbio	ligeramente turbia, amarillo algo más intenso	ligeramente turbia, amarillo algo más intenso, migas marrones/pelusa en la disolución

Ejemplo 3

Materiales usados:

- Concentrado X: 92% de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina) + 4% de BHT + 4% de benzotriazol
- Concentrado Y: 92% de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina) + 4% de 2,6-di-terc-butilfenol + 4% de Irgamet 30
- cobre E (100x20x1 mm), N° Cat.: 15-54, de Riegger
- combustible diésel a EN 590, con un contenido de 5% (V/V) de ésteres metílicos de ácidos grasos

Procedimiento: Las disoluciones y la lámina de metal se introdujeron cada una en una botella de 500 ml y se agitaron con un agitador magnético.

Muestra	
3A	Diésel + 500 ppm de concentrado X, agitada
3B	Diésel + 500 ppm de concentrado X + lámina de cobre, agitada
3C	Diésel + 500 ppm de concentrado Y, agitada
3D	Diésel + lámina de cobre + 500 ppm de concentrado Y, agitada

Contenido de cobre mg/l (ppm)	Valor del blanco	3 semanas	6 semanas
3A	0,2	0,2	0,16
3B	0,2	1,4	2,1
3C	0,2	0,2	0,25
3D	0,2	0,7	0,67

Apariencia	3A	3B	3C	3D
Inicio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 3 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 6 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 7 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 8 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente

Apariencia	3A	3B	3C	3D
después de 9 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 10 semanas	disolución amarilla transparente	ligeramente turbia, pelusa marrón	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 11 semanas	disolución amarilla transparente	turbia, lodo marrón en la base	disolución amarilla transparente	disolución intensamente amarilla, transparente
después de 12 semanas	disolución amarilla transparente	turbia, lodo marrón en la base	disolución amarilla transparente	disolución intensamente amarilla, transparente
después de 17 semanas	ligeramente turbia, amarilla	turbia, lodo marrón en la base	muy ligeramente turbia, amarilla	turbia, pelusa/migas en la disolución

Ejemplo 4

Materiales usados:

- 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina)
- Semiconcentrado 4: 20% de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina), 0,9% de di-terc-butilfenol, 0,9% de Irgamet 30; disueltos en ShellSol A 150
- combustible diésel a EN 590, con un contenido de 5% (V/V) de ésteres metílicos de ácidos grasos
- Naftenato de cobre (contenido de cobre: 7,97%; disolución patrón: se disuelven 12,55 g de naftenato de cobre/100 g de tolueno, correspondiente a 1% de cobre)

Muestra	Configuración del ensayo
4A	Diésel
4B	Diésel + 500 ppm de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina)
4C	Diésel + 2.500 ppm de semiconcentrado 4
4D	Diésel + 1 ppm de cobre + 500 ppm de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina)
4E	Diésel + 5 ppm de cobre + 500 ppm de 3,3'-metilénbis(5-metiloxazolidina)
4F	Diésel + 1 ppm de cobre + 2.500 ppm de semiconcentrado 4
4G	Diésel + 5 ppm de cobre + 2.500 ppm de semiconcentrado 4
4H	Diésel + 1 ppm de cobre (después de 2 semanas)
4I	Diésel + 5 ppm de cobre (después de 2 semanas)

Todas las muestras se agitan en una botella con cuello de rosca de 250 ml con un agitador magnético a temperatura ambiente. La apariencia cambió como sigue:

Apariencia	4A	4B	4C	4D	4E	4F	4G	4H	4I
Inicio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente		
después de 2 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	líquido amarillo turbio	líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente
después de 3 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	líquido amarillo turbio
después de 4 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio

Apariencia	4A	4B	4C	4D	4E	4F	4G	4H	4I
después de 5 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	turbia, fióculos	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio
después de 6 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	disolución amarilla transparente	turbia, fióculos	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio
después de 7 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	turbia, amarilla, fióculos	turbia, fióculos	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio
después de 12 semanas	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	disolución amarilla transparente	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	turbia, amarilla, fióculos	turbia, fióculos	lodo oscuro en líquido amarillo turbio	lodo oscuro en líquido amarillo turbio

Ejemplo 5

Materiales usados:

- aceite de calentamiento EL, bajo en azufre (puramente mineral, sin ésteres metílicos de ácidos grasos)
- Ésteres metílicos de ácidos grasos
- 3,3'-Metilfenbis(5-metiloxazolidina)
- Semiconcentrado X: 20% de 3,3'-metilfenbis(5-metiloxazolidina), 0,9% de di-terc-butilfenol, 0,9% de Irgamet 30; disueltos en ShellSol A 150
- cobre E (100x20x1 mm) N° Cat.: 15-4, de Riegger

Muestra de diésel	Composición (% en vol.)
5A	100% de aceite de calentamiento + 0% de biodiésel
5B	90% de aceite de calentamiento + 10% de biodiésel
5C	80% de aceite de calentamiento + 20% de biodiésel
5D	70% de aceite de calentamiento + 30% de biodiésel

Muestra	Experimento
5A1	5A + Cu
5A2	5A + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina)
5A3	5A + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina) + Cu
5A4	5A + 2.500 ppm de semiconcentrado X
5A5	5A + 2.500 ppm de semiconcentrado X + Cu
5B1	5B + Cu
5B2	5B + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina)
5B3	5B + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina) + Cu
5B4	5B + 2.500 ppm de semiconcentrado X
5B5	5B + 2.500 ppm de semiconcentrado X + Cu
5C1	5C + Cu
5C2	5C + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina)
5C3	5C + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina) + Cu
5C4	5C + 2.500 ppm de semiconcentrado X
5C5	5C + 2.500 ppm de semiconcentrado X + Cu

Muestra	Experimento
5D1	5D + Cu
5D2	5D + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina)
5D3	5D + 500 ppm de 3,3-metilenbis(5-metiloxazolidina) + Cu
5D4	5D + 2.500 ppm de semiconcentrado X
5D5	5D + 2.500 ppm de semiconcentrado X + Cu

La apariencia de la muestra individual cambió como sigue:

	Inicio	Después de 1 semana	Después de 2 semanas	Después de 3 semanas	Después de 4 semanas	Después de 5 semanas	Después de 6 semanas	Después de 11 semanas
5A1	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente
5A2	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	transparente, roja, sedimento sobre el metal y en la base
5A3	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	Ligeramente turbia, sedimento en la base
5A4	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente
5A5	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente, un poco de pelusa	disolución roja transparente, un poco de pelusa	disolución roja transparente, un poco de pelusa

	Inicio	Después de 1 semana	Después de 2 semanas	Después de 3 semanas	Después de 4 semanas	Después de 5 semanas	Después de 6 semanas	Después de 11 semanas
5B1	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente, un poco de pelusa	ligeramente turbia, migas	ligeramente turbia, migas
5B2	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base
5B3	disolución roja transparente	líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio
5B4	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base
5B5	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base
5C1	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	turbia	turbia	turbia, se ha vuelto más clara
5C2	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base
5C3	disolución roja transparente	líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio



	Inicio	Después de 1 semana	Después de 2 semanas	Después de 3 semanas	Después de 4 semanas	Después de 5 semanas	Después de 6 semanas	Después de 11 semanas
5C4	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base
5C5	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base
5D1	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	turbia	turbia	decolorada a naranja, turbia y sedimento
5D2	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base	ligeramente turbia, un poco de sedimento en la base
5D3	disolución roja transparente	líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio	lodo oscuro en líquido rojo turbio
5D4	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia	ligeramente turbia
5D5	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	disolución roja transparente	ligeramente turbia	ligeramente turbia

## Evaluación de los ejemplos

- 5 El Ejemplo 1 muestra que la 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina) es incompatible como aditivo para el aceite diésel (con 5% de FAME) con un retardo de tiempo y de una manera dependiente de la concentración, y más particularmente en flujo turbulento, cuando entra en contacto con cobre o metal no ferroso. La 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina) está asociada por tanto, como aditivo para diésel/biodiésel, con desventajas cuando hay contacto con metal no ferroso. El biocida, que en principio tiene buena idoneidad, no es por tanto muy adecuado debido a su incompatibilidad.
- 10 El Ejemplo 2 muestra que el combustible diésel con 5% de FAME puede lixiviar cantidades considerables de sal de cobre de la lámina de cobre (2B). En el caso de adición de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina), el desgaste del cobre es más bajo (2D), y en el caso de adición del semiconcentrado de la invención con ShellSol A 150 significativamente más bajo (2F). La formación de lodo en la disolución se correlaciona con la cantidad de sal de cobre liberada. Incluso en ausencia de lámina de cobre, el rendimiento del semiconcentrado de la invención es algo mejor que el de la 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina) (véase 2E en comparación con 2C).
- 15 El Ejemplo 3 muestra que el combustible diésel con 5% de FAME en contacto con lámina de cobre es protegido mejor por la adición de un concentrado compuesto de 92% de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina), 4% de 2,6-di-terc-butilfenol y 4% de Irgamet 30 que por la adición de un concentrado de la invención similar compuesto de 92% de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina), 4% de BHT y 4% de benzotriazol.
- 20 En el Ejemplo 4, se añade una cantidad definida de sal de cobre (naftenato de cobre, disuelto en tolueno) a combustible diésel con 5% de FAME (4D a 4I). Cuando se añade 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina), hay una incompatibilidad que depende de la concentración de cobre (4D, 4E). Una adición del semiconcentrado de la invención mejora significativamente la estabilidad del combustible diésel (4F, 4G). El combustible diésel con 5% de FAME conduce, después de la adición de sal de cobre, a la formación de lodo (véase 4H, 4I). El combustible diésel con 5% de FAME sin adición de sal de cobre es estable (4A), y asimismo en el caso de adición de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina) (4B) o semiconcentrado de la invención (4C). Esto demuestra que los semiconcentrados de la
- 25 invención son adecuados también para productos que no tienen una proporción de material compuesto de materias primas renovables.
- 30 El Ejemplo 5 muestra la influencia desfavorable del FAME (10 a 30% en volumen) sobre combustible diésel cuando éste último está en contacto con Cu. Una adición de 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina) empeora la compatibilidad adicionalmente (p.ej. 5C3 en comparación con 5C1); sólo una adición del semiconcentrado de la invención da un líquido estable en presencia de lámina de cobre (p.ej. 5C5).
- 35 Esto muestra que un N-formal tal como 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina) es incapaz de proteger líquidos que contienen FAME que están en contacto con metales no ferrosos contra la degradación microbiana. Sólo la combinación con cantidades suficientes de antioxidante e inhibidor de la corrosión conduce a un producto que protege a líquidos que contienen FAME que están en contacto con metales no ferrosos frente a la degradación microbiana. Los líquidos que contienen FAME son entonces estables en almacenamiento y no forman precipitados indeseados.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de una mezcla de aditivos para combustibles, que comprende
- a) al menos un N-formal, seleccionado de
- 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina),
- 5 2,2',2''-(hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triil)trietanol,
- $\alpha,\alpha',\alpha''$ -trimetil-1,3,5-triazina-(2H,4H,6H)trietanol,
- tetrahidro-1,3,4,6-tetraquis(hidroximetil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona,
- dimetilurea,
- (metilenbis(5-metiloxazolidina) + urea) o
- 10 (metilenbis(5-metiloxazolidina) + urea + etilenglicol).
- b) al menos un antioxidante seleccionado de fenoles impedidos estéricamente, elegidos de
- 3-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA),
- 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT) o
- 2,6-di-terc-butilfenol,
- 15 y
- c) al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado de
- benzotriazol,
- toliltriazol o
- N,N-bis(2-etilhexil)((1,2,4-triazol-1-ilmetil)amina,
- 20 siendo la relación de pesos del componente b) al componente c) 20 : 1 a 1 : 20,
- para la aditivación biocida e inhibidora de la corrosión de combustibles que comprenden proporciones de ésteres metílicos de ácidos grasos, siendo inhibida preferiblemente la corrosión del cobre.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el N-formal es N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina).
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el antioxidante se selecciona de 2,6-di-terc-butilfenol y
- 25 BHT.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el inhibidor de la corrosión es N,N-bis(2-etilhexil)((1,2,4-triazol-1-ilmetil)amina.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación de pesos del componente b) al componente c) es 1 : 10 a 10 : 1.
- 30 6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está presente como un concentrado líquido y la proporción del componente a) es al menos 60% en peso.
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está presente como un concentrado líquido y las proporciones de los componentes b) y c) son cada una al menos 0,5% en peso.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que está presente como un
- 35 semiconcentrado en un vehículo y la proporción del componente a) es al menos 5% en peso.
9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 8, caracterizado por que está presente como un semiconcentrado en un vehículo y las proporciones de los componentes b) y c) son cada una al menos 0,1% en peso.
10. Uso según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que el semiconcentrado comprende, como vehículos, aceite diésel, aceite biodiésel, ésteres metílicos de ácidos grasos, aceite mineral, hidrocarburos alifáticos o aromáticos o mezclas de los mismos en una cantidad de al menos 50% en peso.
- 40

11. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción de materia prima renovable es hasta 100% en volumen.

12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en donde el concentrado líquido se usa en una cantidad de 20 a 1.000 ppm, o el semiconcentrado en una cantidad de 100 a 5.000 ppm.