



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 749 879

51 Int. Cl.:

C10L 1/183 (2006.01) C10L 1/2387 (2006.01) C10L 10/00 (2006.01) C10L 1/24 (2006.01) C10L 1/222 (2006.01) C10L 10/18 (2006.01)

C10L 1/222 (2006.01) (C10L 1/223 (2006.01) (C10L 1/224 (2006.01) (C10L 1/228 (2006.01) (C10L 1/232 (2006.01) (C10L 1/233 (2006.01) (C10L 1/238 (2006.01) (C10L 1/2383 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 25.06.2010 PCT/CN2010/000950

(87) Fecha y número de publicación internacional: 29.12.2010 WO10148652

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 25.06.2010 E 10791159 (6)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 24.07.2019 EP 2447344

54 Título: Composición de diésel y proceso para mejorar la estabilidad a la oxidación de biodiésel

(30) Prioridad:

26.06.2009 CN 200910087970 30.07.2009 CN 200910089959 19.08.2009 CN 200910090511 19.08.2009 CN 200910090512

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **24.03.2020** 

(73) Titular/es:

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL
CORPORATION (50.0%)
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District
Beijing 100728, CN y
RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM
PROCESSING, SINOPEC (50.0%)

(72) Inventor/es:

LIN, JIANMIN; ZHANG, YONGGUANG; ZHANG, JIANRONG; LI, HANG y LI, SHUAI

(74) Agente/Representante:

**FORTEA LAGUNA, Juan José** 

## **DESCRIPCIÓN**

Composición de diésel y proceso para mejorar la estabilidad a la oxidación de biodiésel

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a una composición de diésel y a un procedimiento de aumento de la estabilidad a la oxidación de biodiésel.

10 Técnica anterior

15

20

25

30

35

40

60

65

[0002] Con la diéselización acelerada de vehículos en todo el mundo, la demanda de diésel será cada vez mayor, además, como los recursos petroleros se están agotando progresivamente y la gente es cada vez más consciente de los problemas medioambientales, los países de todo el mundo están ampliamente incentivados para acelerar el desarrollo de combustibles alternativos para motores diésel. Por lo tanto, el biodiésel, que es muy ecológico y renovable, atrae mucha atención en todo el mundo.

[0003] El biodiésel (BD100), también llamado éster metílico de ácido graso, se obtiene por transesterificación de aceites de cultivos oleaginosos, como soja y semillas de colza, frutos de plantas oleaginosas, tales como *Elaeis* y *Pistacia chinesis Bunge*, y plantas acuáticas oleaginosas, tales como algas, así como grasas animales, aceites de cocina usados desechados por restaurantes o familias, y similares con alcoholes (metanol, etanol), y es un biocombustible limpio. El biodiésel tiene las tres ventajas de ser renovable, limpio y seguro, y es estratégicamente significativo para el ajuste de la estructura agrícola, la seguridad energética y la protección del medio ambiente ecológico. En la actualidad, China es un importador neto de petróleo y tiene reservas limitadas de petróleo, y la importación de petróleo en gran cantidad amenaza la seguridad energética en China; por tanto, el estudio y la producción de biodiésel es prácticamente significativo en China.

[0004] Sin embargo, debido a los materiales de partida y las etapas de procesamiento, algunos biodiéseles tienen muy poca estabilidad a la oxidación, lo que causa grandes dificultades en su uso y almacenamiento. Los biodiéseles que tienen poca estabilidad a la oxidación tienden a producir los siguientes productos de envejecimiento: 1) polímeros insolubles (gelatinas y pasta grasa), lo que provocará la obstrucción de los filtros del motor y la coquización de las bombas de chorro, y dará como resultado una mayor descarga de humo y dificultades en el arranque; 2) polímeros solubles, que pueden formar materiales similares a la resina en los motores, y posiblemente pueden dar como resultado apagado y dificultades en el arranque; 3) ácidos de envejecimiento, que erosionarán las partes metálicas en los motores; 4) peróxidos, que causarán el envejecimiento y la fragilización de las piezas de goma, dando como resultado fugas de combustible.

[0005] La norma europea de biodiésel EN 14214: 2003, la norma australiana de biodiésel (Borrador 2003), la norma neozelandesa de biodiésel NZS 7500: 2005, la norma brasileña de biodiésel ANP255 (2003), la norma india de biodiésel IS 15607: 2005, la norma sudafricana de biodiésel SANS 1935: 2004 y la norma nacional china GB/T 20828-2007 para biodiésel (BD100) para motores diésel de combustible mezclado prescriben todas que la estabilidad a la oxidación del biodiésel se muestra mediante un período de inducción de no menos de 6 horas a 110 °C, medido por el procedimiento de EN 14112: 2003.

45 [0006] Como es conocido generalmente, las olefinas, diolefinas y no hidrocarburos, tales como sulfuros y nitruros, en el diésel de petróleo (habitualmente conocido como diésel, el diésel de petróleo que se introduce aquí debe distinguirse del biodiésel) producen una serie de productos intermedios de oxidación en presencia de oxígeno, y generan precipitados insolubles por condensación. Dichas partículas insolubles generadas durante el almacenamiento del diésel de petróleo influirán en las propiedades del combustible, dando como resultado la obstrucción de los sistemas de filtro y provocará un mal funcionamiento de las piezas de los sistemas de combustible, de tal modo que la atomización del aceite rociado se verá afectada, conduciendo a combustión incompleta e incluso la formación de depósitos de carbono en exceso en los motores para obstruir las boquillas de pulverización. Dado que la estabilidad a la oxidación del biodiésel es inferior a la del diésel de petróleo, los problemas anteriores serán peores si el biodiésel se mezcla con diésel de petróleo. La manifestación más obvia es que la estabilidad de un combustible mezclado que contiene biodiésel es inferior a la del diésel de petróleo.

[0007] Los problemas anteriores se pueden resolver o mitigar mediante la adición de aditivos. Una forma es añadir antioxidantes al biodiésel puro para retrasar su oxidación, mitigando así los daños causados por los productos de envejecimiento; la otra forma es añadir estabilizadores al diésel de petróleo o combustible mezclado que contenga biodiésel para mejorar la estabilidad del combustible mezclado. Un estabilizador es capaz de terminar, debilitar o interferir con diversas reacciones de oxidación para inhibir el deterioro del aceite y luego mejorar la estabilidad.

**[0008]** El documento CN 1742072A divulga un proceso para aumentar la estabilidad de almacenamiento de biodiésel, que comprende añadir una solución madre que comprende 15-60 % en peso de 2,4-di-terc-butilhidroxitolueno disuelto en biodiésel al biodiésel para estabilizar hasta que el 2,4-di-terc-butilhidroxitolueno alcanza una concentración de 0,005-2 % en peso con respecto a la solución total de biodiésel.

**[0009]** El documento CN 1847368A divulga un procedimiento para aumentar la estabilidad a la oxidación de biodiésel, que comprende añadir un antioxidante de tipo bisfenol, tal como 4,4'-metilenbis[2,6-di-terc-butilfenol] o 2,2'-metilenbis[6- terc-butil-4-metilfenol], al biodiésel para estabilizar en una cantidad de 10-20000 ppm (p/p).

**[0010]** El documento CN 1847369A divulga un procedimiento para aumentar la estabilidad a la oxidación de biodiésel, que comprende añadir un antioxidante primario que tenga un punto de fusión menor o igual a 40 °C al biodiésel para estabilizar en una cantidad de 10 a 20000 ppm (p/p), donde el antioxidante primario comprende alquilfenol.

**[0011]** El documento US2007/113467A1 divulga una composición de combustible que tiene una estabilidad a la oxidación mejorada, que comprende biodiésel y al menos un antioxidante seleccionado del grupo que consiste en galato de propilo, 1,2,3-trihidroxibenceno, 2,6-di-terc-butil-p-metilfenol, hidroxianisol butilado, tiodipropinato de dilaurilo, tocoferol y derivados de quinolina.

**[0012]** Los documentos CN 101144040A y CN 101353601A divulgan procedimientos para mejorar la estabilidad a la oxidación de biodiésel mediante el uso de un antioxidante de tipo arilamina.

[0013] Los procedimientos anteriores para aumentar la estabilidad a la oxidación de biodiésel mediante el uso de antioxidantes convencionales son efectivos en cierto grado, pero requieren una cantidad relativamente grande de antioxidantes, y mientras tanto no tienen un efecto satisfactorio de mejorar la estabilidad de un combustible mezclado que contiene biodiésel.

[0014] El documento US 2009/0139135 A1 divulga un procedimiento para mejorar la estabilidad de biodiésel que comprende añadir un aditivo condensado de alquilfenol-aminoaldehído al biodiésel. El documento WO 2008/124390 A2 hace referencia a una composición de combustible que comprende un éster de ácido graso específico, un detergente que contiene nitrógeno y un antioxidante fenólico. Los documentos EP 1 847 583 A2 y EP 1 847 584 A2 se refieren a la prevención o el retraso de la oxidación de aceites derivados de materiales vegetales o animales.

30 Contenidos de la invención

5

10

15

25

35

40

45

50

55

65

[0015] Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar una composición de diésel con una estabilidad a la oxidación mejorada del biodiésel o una estabilidad superior y un procedimiento de mejora de la estabilidad a la oxidación del biodiésel para eliminar las desventajas mencionadas anteriormente de la técnica anterior de requerir una gran cantidad de antioxidante y tener poco efecto en mejorar la estabilidad de un combustible mezclado que contiene biodiésel.

[0016] La presente invención proporciona según la reivindicación 1 una composición de diésel que comprende un diésel básico y una composición aditiva. Dicho diésel básico comprende biodiésel, y dicha composición aditiva comprende el componente (a) y el componente (b), en los que dicho componente (a) es un antioxidante de tipo arilamina que es una p-fenilendiamina sustituida, y dicho componente (b) es una o más poliaminas o derivados de las mismas

**[0017]** La presente invención proporciona además un procedimiento de aumento de la estabilidad a la oxidación de biodiésel, que comprende añadir, a un diésel básico que contiene biodiésel, un aditivo, en el que dicho aditivo es la composición aditiva proporcionada por la presente invención.

[0018] La composición de diésel de la presente invención tiene una estabilidad de oxidación superior, y el componente (a) y el componente (b) muestran sorprendentemente sinergia, es decir, un efecto antioxidante mucho mejor que un único antioxidante. El componente (b) puede considerarse como un coantioxidante, que sorprendentemente mejora ampliamente el efecto del antioxidante. Por tanto, alcanzando la misma estabilidad a la oxidación, la cantidad de componente (a) en la composición de biodiésel puede reducirse considerablemente, y en particular cuando el componente (a) es costoso o es tóxico o corrosivo en algún grado. Es de gran importancia reducir la cantidad de componente (a). Especialmente, cuando comprende simultáneamente el componente (a), el componente (b) y el componente (c), la composición de diésel de la presente invención tiene una propiedad antioxidante notablemente mejorada debido a la sinergia significativa de los componentes.

Realizaciones Específicas

**[0019]** En la composición de diésel según la presente invención, la cantidad de aditivo se puede seleccionar de un intervalo relativamente amplio, tal como 50-10000 ppm, preferiblemente 80-8000 ppm, y más preferiblemente 100-5000 ppm, en base a la cantidad de diésel básico.

**[0020]** La relación en peso de dicho componente (b) a dicho componente (a) es 0,01-100: 1, preferiblemente 0,02-50: 1, más preferiblemente 0,05-10: 1, incluso más preferiblemente 0,2-5: 1.

## Componente (a)

30

35

45

55

65

[0021] El componente (a) es al menos un antioxidante de tipo arilamina que es una p-fenilendiamina sustituida.

5 [0022] Dicho antioxidante de tipo p-fenilendiamina sustituida puede ser un producto obtenido por la sustitución del átomo o átomos de hidrógeno del grupo o grupos amino (-NH2) en la p-fenilendiamina por uno o más de alquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo, hidrocarbilacilo, hidrocarbilsulfonilo e hidrocarbilociloxi. Cuando dos átomos de hidrógeno de los grupos amino están sustituidos, pueden ser hidrógenos en el mismo grupo amino o en dos grupos amino diferentes. Además, cuando hay más de dos sustituyentes, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. En otras palabras, dicho antioxidante de tipo p-fenilendiamina sustituida puede ser uno o más de p-fenilendiamina sustituida con 10 monoalquilo, p-fenilendiamina sustituida con monoarilo, p-fenilendiamina sustituida con monoalquilarilo, pfenilendiamina sustituida con monoarilalquilo, p-fenilendiamina sustituida con monohidrocarbilacilo, p-fenilendiamina sustituida con monohidrocarbilsulfonilo, p-fenilendiamina sustituida con monohidrocarbilaciloxi, p-fenilendiamina sustituida con N-alquil-N'-alquilo, p-fenilendiamina sustituida con N-aril-N'-alquilo, p-fenilendiamina sustituida con Nalquil-N'-alquilarilo, p-fenilendiamina sustituida con N-aril-N'-alquilo, p-fenilendiamina sustituida con N-arilalquil-N'-15 alquilo, p-fenilendiamina sustituida con N-arilalquil-N'-arilo, p-fenilendiamina sustituida con N-arilalquil-N'hidrocarbilacilo, p-fenilendiamina sustituida con N-arilalquil-N'-hidrocarbilsulfonilo, p-fenilendiamina sustituida con Narilalquil-N'-hidrocarbilaciloxi, p-fenilendiamina sustituida con N-aril-N'-hidrocarbilacilo, p-fenilendiamina sustituida con N-alquil-N'-hidrocarbilsulfonilo, p-fenilendiamina sustituida con N-alquil-N'-hidrocarbilaciloxi, p-fenilediamina sustituida 20 con N-aril-N'-hidrocarbilacilo, p-fenilendiamina sustituida con N-alquil-N'-hidrocarbilsulfonilo, p-fenilendiamina sustituida con N-alquil-N'-hidrocarbilaciloxi, p-fenilendiamina sustituida con N-alquilaril-N'-hidrocarbilacilo, pfenilendiamina sustituida con N-alquilaril-N'-hidrocarbilsulfonilo, p-fenilendiamina sustituida con N-alquilaril-N'hidrocarbilaciloxi, p-fenilendiamina sustituida con N,N-bisalquilo, p-fenilendiamina sustituida con N,N-bisarilo, pfenilendiamina sustituida con N,N-bisalquilarilo, p-fenilendiamina sustituida con N,N-bisarilalquilo, p-fenilendiamina sustituida con N,N-bishidrocarbilsulfonilo, p-fenilendiamina sustituida con N,N-bishidrocarbilacilo y p-fenilendiamina 25 sustituida con N,N-bishidrocarbilaciloxi. Cada sustituyente tiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, y en términos de un radical alquilo, tiene preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono.

[0023] Específicamente, dicho antioxidante de tipo p-fenilendiamina sustituida incluye, pero sin limitación, uno o más de los siguientes:

N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina (antioxidante 4010);

N,N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (antioxidante 4020);

N,N'-bis-(1,4-dimetilamil)-p-fenilendiamina (antioxidante 4030);

N-p-tolil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (antioxidante 4040);

40 N,N'-diheptil-p-fenilendiamina (antioxidante 788);

N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (antioxidante 4010NA);

N-isopropil-N'-p-tolil-p-fenilendiamina (antioxidante metil4010NA);

N,N'-xilil-p-fenilendiamina (antioxidante PPD-A);

N,N'-difenil-p-fenilendiamina (antioxidante H);

N,N'-di-(β-naftil)-p-fenilendiamina (antioxidante DNP);

N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina (antioxidante U-5);

N,N'-dioctil-p-fenilendiamina (antioxidante 88);

N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina (antioxidante 288);

N,N'-bis-(1-etil-3-metilatil)-p-fenilendiamina (antioxidante 8L);

60 N,N'-bis-(1,4-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (antioxidante 66);

N-octil-N'-fenil-p-fenilendiamina (antioxidante 688);

N-isobutil-N'-fenil-p-fenilendiamina (antioxidante 5L);

N,N'-dimetil-N,N'-bis-(1-metilpropil)-p-fenilendiamina (antioxidante 32);

N-(p-toluenosulfonil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (antioxidante TPPD);

N-(3-metilpropenilacriloxo-2-hidroxipropil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (antioxidante G-1);

N-(3-anilinofenil)metilacrilamida;

N-hexil-N'-fenil-p-fenilendiamina.

[0024] En la presente invención, el antioxidante de tipo p-fenilendiamina sustituida es preferiblemente una o más dialquil-p-fenilendiaminas en las que los átomos de hidrógeno de los grupos amino en las mismas están sustituidos por dos radicales alquilo, dos radicales arilo o un radical alquilo y un radical arilo, y con particular preferencia una o más dialquil-p-fenilendiaminas sustituidas, en las que los dos grupos amino en las mismas están sustituidos independientemente con un radical alquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono o un radical arilo que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, tales como una o más de N,N'-diheptil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-etil-3-metilamil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, N,N'-dioctil-p-fenilendiamina y N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina.

[0025] En la presente invención, el componente (a) es lo más preferiblemente uno o más de N,N-(1,3-dimetilbutil)N'-fenil-p-fenilendiamina, N-octil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-diheptil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-pfenilendiamina, N,N'-dioctil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-etil-3-metilamil)-pfenilendiamina y N,N'-bis-(1,4-dimetilbutil)-p-fenilendiamina.

## Componente (b)

5

25

45

50

55

60

[0026] Una poliamina es una amina orgánica que tiene la estructura mostrada por la fórmula estructural (A):

$$H-N \stackrel{R_1}{\swarrow} R_2$$
 (A)

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H, un hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y que porta un grupo seleccionado de carbonilo, hidroxilo, carboxilo, un grupo éster, acilo, alcoxi, nitro, ciano, halógeno, un grupo amina o amino, en los que dicho hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y un grupo seleccionado de carbonilo, hidroxilo, carboxilo, grupo éster, acilo, alcoxi, nitro, ciano, halógeno, grupo amina o amino puede estar además sustituido por un hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo seleccionado de carbonilo, hidroxilo, carboxilo, grupo éster, acilo, alcoxi, nitro, ciano, halógeno, grupo amina o amino, o puede formar un anillo,

con la condición de que dicha amina orgánica comprenda dos o más átomos de N.

40 **[0027]** La poliamina del componente (b) es una o más de las siguientes aminas:

una polieterdiamina de fórmula (A1):

$$\begin{array}{c|c} NH_2 - CH - CH_2 \leftarrow OCH_2 - CH - \frac{1}{2K}NHR_4 \\ R_5 & R_5 \end{array} \tag{A1}$$

en la que x1 es un número entero de 1 a 10,  $R_4$  es H o un hidrocarbilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono y  $R_5$  es H o metilo. Preferiblemente, dicha polieterdiamina es una polieterdiamina con el número CAS 9046-10-0, que tiene un peso molecular promedio numérico de 400;

una polienopoliamina de fórmula estructural:

#### $H_2N[(CH_2)_{x2}NH]_{y1}R_6$

en la que x2 es un número entero de 2 a 4, y1 es un número entero de 1 a 8 y R<sub>6</sub> es H o un hidrocarbilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, y/o un condensado de dicha polienopoliamina con óxido de etileno y/u óxido de propileno, tal como una o más de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, propilendiamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, hexapropilenheptamina, hexapropilenoctamina y N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamina, o una o más polienopoliaminas en la que R<sub>6</sub> es n-butilo, n-amilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-

octadecilo, n-eicosilo, n-didodecilo; isobutilo, terc-butilo, isoamilo, neo-amilo, isohexilo, isohexilo, isotetilo, isononilo, isodecilo, isododecilo, isotetradecilo, isohexadecilo, isooctadecilo, isoeicosilo, 9-octadeceno, fenilmetilo, feniletilo o fenilpropilo;

una poliamina de tipo imidazolina de fórmula (A2):

$$\begin{array}{c|c}
\hline & N \\
\hline & N \\
\hline & N \\
\hline & N \\
\hline & C - R_7
\end{array}$$

$$NH_2 - CH_2CH_2NH \overline{\Big]}_{\underline{y_2}}CH_2CH_2 \qquad (A2)$$

en la que y2 es un número entero de 0 a 5, y R<sub>7</sub> es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, y preferiblemente, y2 es un número entero de 1 a 3, y R<sub>7</sub> es alquilo o alquenilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>;

una poliamina de tipo piperazina que es N-(2-aminoetil)piperazina o N,N'-di-(aminoetil)piperazina;

una poliamina de tipo piperidina, que es preferiblemente 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o 1-(2-aminoetil)piperidina;

una amina terciaria que contiene poliamina de fórmula (A4), (A5) o (A6):

$$\begin{array}{c}
R_{9} \\
N - (CH_{2})_{\overline{X}_{4}} NH_{2} \\
R_{10}
\end{array}$$
(A4)

20

5

10

15

en la que  $R_9$  y  $R_{10}$  son hidrocarbilos que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, y x4 es un número entero de 0 a 10, tal como una o más de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina, N,N-dietil-1,3-propilendiamina, N,N-dimetil-1,4-butanodiamina, N,N-dietil-1,4-butanodiamina, N,N-di

$$N\left[CH_2\right]_{\overline{X}_5}NH_2$$
(A5)

25

en la que x5 es un número entero de 1 a 10, siendo dicha poliamina preferiblemente tri-(2-aminoetil)amina;

$$R_{11}-N\left[CH_{2}\right]_{\overline{X}_{6}}NH_{2}$$
(A6)

30

en la que  $R_{11}$  es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, y x6 es un número entero de 1 a 10, y preferiblemente un número entero de 2 a 6, siendo dicha poliamina preferiblemente N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina.

35 **[0028]** El término "hidrocarbilo" en el presente documento hace referencia a sustituyentes de hidrocarburos, que incluyen sustituyentes alifáticos, alicíclicos, arílicos y heterocíclicos.

**[0029]** El hidrocarbilo alifático puede ser un hidrocarbilo saturado o hidrocarbilo insaturado que tiene un enlace doble o triple, que incluye alquilo, alquenilo y alquinilo.

40

[0030] A menos que se indique lo contrario, el término "alquilo" en la presente invención hace referencia a alquilo lineal o ramificado que típicamente tiene de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, isoamilo, 2-metilbutilo, neo-amilo, 3-amilo, n-hexilo, 4-metilamilo, 3-metilamilo, 2-metilamilo, 1,-metilamilo, 3, 3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1-metil-2-metilpropilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tertadecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo y similares.

50

55

45

[0031] A menos que se indique lo contrario, el término "alquenilo" en la presente invención hace referencia a alquenilo lineal o ramificado que tiene un doble enlace y típicamente tiene de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, tales como vinilo, 1-propenilo, 1-propil-2-eno, 2-propenilo, 1-butienilo, 1-butil-2-eno, 1-butil-3-eno, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-1-propil-2-eno, 2-metil-1-propil-2-eno, 1-pentenilo, 1-amil-2-eno, 1-amil-2-eno, 1-metil-1-butil-3-eno, 1-metil-1-butil-3-eno, 2-metil-1-butil-3-eno, 3-metil-1-butil-3-eno, 1-hexil-2-eno, 1-hexil-3-eno, 1-hexil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-1-amil-2-eno, 1-metil-1-amil-3-eno, 1-metil-1-amil-3-eno, 1-metil-1-amil-3-eno, 1-metil-1-amil-3-eno, 3-metil-1-amil-3-eno, 1-metil-1-amil-3-eno, 1-metil-1-amil-3-eno, 3-metil-1-amil-3-eno, 1-metil-1-amil-3-eno, 3-metil-1-amil-3-eno, 3

# ES 2 749 879 T3

2-metil-1-amil-3-eno, 3-metil-1-amil-3-eno, 4-metil-1-amil-3-eno, 1-metil-1-amil-4-eno, 2-metil-1-amil-4-eno, 3-metil-1-amil-4-eno, 3-metil-1-amil-4-eno, 4-metil-1-amil-4-eno, 4-metil-1-amil-4-eno,

[0032] A menos que se indique lo contrario, el término "alquinilo" en la presente invención se refiere a alquinilo lineal o ramificado que tiene un triple enlace y que típicamente tiene de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, tales como etinilo, 1-propinilo, 1-propil-2-ino, 1-butinilo, 1-butinilo, 1-butinilo, 1-butinilo, 1-pentinilo, 1-amil-2-ino, 1-amil-3-ino, 1-pentinilo, 1-metil-1-butinilo, 1-metil-1-butinilo, 1-metil-1-butinilo, 1-metil-1-butinilo, 1-metil-1-pentinilo, 1-metil-1-amil-2-ino, 1-metil-1-amil-2-ino, 1-metil-1-amil-2-ino, 1-metil-1-amil-3-ino, 2-metil-1-amil-3-ino, 2-metil-1-amil-3-ino, y similares.

5

10

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**[0033]** A menos que se indique lo contrario, el término "hidrocarbilo alicíclico" en la presente invención hace referencia a ciclohidrocarbilo saturado o ciclohidrocarbilo insaturado que tiene un enlace doble o triple, que incluye cicloalqueilo, y cicloalquenilo.

15 **[0034]** A menos que se indique lo contrario, el "cicloalquilo" se selecciona del grupo que consiste en ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, etc., y son más preferidos ciclopropilo y ciclohexilo.

[0035] A menos que se indique lo contrario, el "cicloalquenilo" se selecciona del grupo que consiste en ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexadienilo, ciclohexadienilo, ciclohexadienilo, ciclohexadienilo, ciclohexadienilo, ciclohexadienilo, ciclohexadienilo, etc., y son más preferidos ciclopentenilo y ciclopentadienilo.

[0036] A menos que se indique lo contrario, el término "arilo" en la presente invención hace referencia a cualquier grupo funcional o sustituyente derivado de anillos aromáticos simples, tales como fenilo y fenilo sustituido (p. ej., bencilo, feniletilo, metoxifenilo, dinitrofenilo, terc-butoxicarbonilfenilo y similares), y anillos aromáticos fusionados, tales como naftilo, antrilo, fenantrenilo y naftilo sustituido, y similares.

**[0037]** A menos que se indique lo contrario, el término "sustituyente heterocíclico" en la presente invención comprende una estructura cíclica saturada de 3 a 8 miembros que contiene heteroátomos, o una estructura cíclica insaturada de 3 a 8 miembros que contiene heteroátomos.

[0038] Dicha "estructura cíclica saturada de 3-8 miembros que contiene heteroátomos" hace referencia a una estructura cíclica de 3-8 miembros que no tiene enlaces insaturados en el anillo, tales como azaciclopropano (aziridina), 2H-azaciclopropano, diazaciclopropano, azaciclobutano, 1,2- diazaciclobutano, pirrolidina, imidazolidina, pirazolidina, piridona hidrogenada, piperidina, piperazina, óxido de etileno, dioxaciclopropano, tiaciclopropano, oxaciclobutano, 1,2-dioxaciclobutano, tiaciclobutano, tetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, 1,3-dioxaciclopentano, 1,3-dioxaciclopentano, oxiazaciclopropano, oxazol, morfolina y similares.

[0039] Dicha "estructura cíclica insaturada de 3-8 miembros que contiene heteroátomos" hace referencia a una estructura cíclica de 3-8 miembros que tiene enlaces insaturados, tales como 3H-diazaciclopropeno, azaciclobutadieno, 1,2-diazaciclobuteno, pirrol, dihidropirrol, imidazol, 4,5-dihidropirazol, pirazol, 4,5-dihidropirazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, piridina, 2-piridona, 4-piridona, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,2,3-triazina, 1,2,4azacicloheptanotrieno, 1,2,4,5-tetrazina, 1,2-diazacicloheptanotrieno, 1,3,5-triazina, diazacicloheptanotrieno, 1,4-diazacicloheptanotrieno, azaciclooctatetraeno, 1,4-dihidro-1,4-diazaciclooctatrieno, 1.2ditiaciclobuteno, furano, tiofeno, 2,5-dihidrotiofeno, 1,2-ditiaciclopenteno, 2H-pirano, 2H-piran-2-ona, 3,4- dihidro-2Hpirano, 4H-pirano, 4H-piran-4-ona, 1,4-dioxaciclohexadieno, 1,4-ditiaciclohexadieno, 1,4-oxatiaciclohexadieno, oxacicloheptanotrieno, tiacicloheptanotrieno, 1,4-dioxaciclooctatrieno, oxazol, 4,5-dihidroxazol, isoxazol, 4,5-dihidroisoxazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,2,5-oxadiazol, tiazol, 4,5-dihidrototiazol, isotiazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,2,3-oxadiazol, tiazol, 4,5-dihidrototiazol, isotiazol, 1,2,3-oxadiazol, tiazol, 4,5-dihidrototiazol, 4,5-di tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 2H-1,2-oxazina, 4H-1,2-oxazina, 6H-1,2-oxazina, 2H-1,3-oxazina, 4H-1,3-oxazina, 4 oxazina, 5,6-dihidro-4H-1,3-oxazina, 6H-1,3-oxazina, 2H-1,4-oxazina, 4H-1,4-oxazina, 2H-1,3-tiazina, 4H-1,3-tiazina, 5,6-dihidro-4H-1,3-tiazina, 6H-1,3-tiazina, 2H-1,4-tiazina, 4H-1,4-tiazina, morfolina y similares. Se prefieren pirrol, dihidropirrol, imidazol, 4,5-dihidroimidazol, pirazol, 4,5-dihidropirazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, furano, tiofeno, 2,5-dihidrotiofeno, 2H-pirano, 2H-pirano, 2H-pirano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 4H-pirano, 4H-pirano, 1,4dioxaciclohexadieno, 1,4-ditiaciclohexadieno, 1,4-oxatiaciclohexadieno, oxazol, 4,5-dihidroxazol, isoxazol, 4,5dihidroisoxazol, 2,3-dihidroisoxazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,2,5-oxadiazol, tiazol, 4,5-dihidrotiazol, isotiazol, 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,3,4-tiadiazol, etc.

**[0040]** El hidrocarbilo mencionado anteriormente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono puede portar además un grupo seleccionado del grupo que consiste en carbonilo, hidroxi (-OH), carboxilo (-COOH), grupos éster, acilo, alcoxi, nitro, ciano, halógeno y amino.

**[0041]** El término "halógeno" en la presente invención hace referencia a flúor, cloro, bromo, yodo y similares, de los cuales se prefieren flúor, cloro y bromo, y es más preferido cloro.

[0042] El "alcoxi" en la presente invención tiene un alquilo lineal o ramificado y de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 18, átomos de carbono, tales como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, isopentoxi, 2-metilbutoxi, neo-pentoxi, 3-pentoxi, n-hexoxi, 4-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 1-metilpentoxi, 3,3-dimetilbutoxi, 2,2-dimetilbutoxi, 1,1-dimetilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 1-metil-2-metilpropoxi, n-heptoxi, n-octoxi, n-noniloxi, n-deciloxi, n-undeciloxi, n-dodeciloxi, n-trideciloxi, n-pentadeciloxi, n-hexadeciloxi, n-heptadeciloxi, n-octadeciloxi y similares.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

**[0043]** El "grupo éster" en la presente invención tiene un alquilo lineal o ramificado y de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 18, átomos de carbono, tales como grupo éster metílico, grupo éster etílico, grupo éster n-propílico, grupo éster isopropílico, grupo éster n-butílico, grupo éster isoputílico, grupo éster sec-butílico, grupo éster terc-butílico, grupo éster n-pentílico, grupo éster sec-butílico, grupo éster 3-pentílico, grupo éster n-hexílico, grupo éster 3-pentílico, grupo éster 1-metilpentílico, grupo éster 1-metilpentílico, grupo éster n-heptílico, grupo éster n-nonílico, grupo éster n-decílico, grupo éster n-undecílico, grupo éster n-tetradecílico, grupo éster n-pentadecílico, grupo éster n-hexadecílico, grupo éster n-heptadecílico, grupo éster n-octadecílico o similares.

[0044] El "acilo" en la presente invención tiene un alquilo lineal o ramificado y 1 a 30, preferiblemente 1 a 18, átomos de carbono, tales como formilo, acetilo, n-propionilo, isopropionilo, n-butirilo, isobutirilo, sec-butirilo, terc-butirilo, n-valerilo, isovalerilo, 2-metilbutirilo, neo-valerilo, 3-valerilo, n-hexanoílo, 4-metilvalerilo, 3-metilvalerilo, 2-metilvalerilo, 1-metilvalerilo, n-heptanoílo, n-octanoílo, n-nonanoílo, n-decanoílo, n-undecanoílo, n-dodecanoílo, n-tridecanoílo, n-tetradecanoílo, n-pentadecanoílo, n-hexadecanoílo, n-heptadecanoílo, n-octadecanoílo y similares.

**[0045]** A menos que se indique lo contrario, el "hidrocarbileno" en la presente invención se forma mediante la retirada de un átomo de hidrógeno del "hidrocarbilo" definido anteriormente. Dicho hidrocarbileno tiene de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 24 átomos de carbono.

[0046] Dichos derivados de poliaminas son los productos de reacción de la reacción de amoniólisis de uno o más ácidos orgánicos que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, haluros de acilo que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, o ésteres alquílicos de ácidos orgánicos que tienen de 6 a 40 átomos de carbono con las poliaminas mencionadas anteriormente. Son más preferibles los productos de reacción de la reacción de amoniólisis de uno o más ácidos monograsos que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, haluros de acilo graso que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, o ésteres alquílicos de ácidos grasos que tienen de 6 a 40 átomos de carbono con las poliaminas mencionadas anteriormente. Dicha reacción de amoniólisis hace referencia a una reacción metatética de uno o más de ácidos grasos, haluros de acilo graso y ésteres de alquilo de ácido graso con amoníaco y/o amina para producir una amida. El producto de reacción de la reacción anterior puede usarse directamente como componente (b) sin aislarse y purificarse, o el amidato solo en el mismo puede usarse como componente (b) después de aislamiento y purificación. Sin aislamiento y purificación, la mezcla comprende principalmente un amidato, y típicamente comprende además algunos materiales de partida sin reaccionar y otros productos de reacción, tales como sales de amonio o alcoholes. La composición específica de la mezcla varía ligeramente dependiendo de las condiciones de reacción.

[0047] El amidato según la presente invención está disponible comercialmente o se obtiene a través de una variedad de reacciones de amidación conocidas. Por ejemplo, se obtiene mediante la reacción de amoniólisis de un ácido de fórmula (B1) o un éster de fórmula (B2) con una poliamina de fórmula (A) en una relación molar de 1: (0,5-2). En dicha reacción de amoniólisis, dicha poliamina está presente en una cantidad estequiométrica o una cantidad ligeramente en exceso con respecto a dicho ácido, haluro de acilo o éster. Por ejemplo, un ácido monocarboxílico orgánico de fórmula (B1) o un monocarboxilato orgánico de fórmula (B2) reacciona con una poliamina de fórmula (A) en una relación molar de 1: (1-2), y el producto obtenido de la reacción de amoniólisis se usa preferiblemente directamente como componente (b) de la presente invención sin aislar y purificar.

$$\begin{matrix} O \\ RC-OH \end{matrix} \qquad \qquad (B1)$$
 
$$\begin{matrix} O \\ RC-OR' \end{matrix} \qquad \qquad (B2)$$

en las que R es un hidrocarbilo que tiene de 6 a 40, preferiblemente de 8 a 36 átomos de carbono.

[0048] En la fórmula (B1), R es un hidrocarbilo que tiene de 6 a 40, preferiblemente de 8 a 36 átomos de carbono. El término "hidrocarbilo" usado en el presente documento es como se definió anteriormente, y hace referencia a sustituyentes de hidrocarburos, que incluyen sustituyentes alifáticos, alicíclicos, arílicos y heterocíclicos. El hidrocarbilo alifático puede ser un hidrocarbilo saturado o hidrocarbilo insaturado que tiene un enlace doble o triple. Por ejemplo, la fórmula (B1) puede ser un ácido graso, un ácido nafténico, un ácido aromático o un ácido aromático sustituido, y preferiblemente un ácido graso, que puede ser un monoácido o un poliácido, tal como un diácido. Dicho ácido puede ser un ácido solo o una mezcla de ácidos, tales como uno o más ácidos grasos de aceites vegetales, p. ej., ácido

# ES 2 749 879 T3

palmítico, ácido de aceite de soja, ácido de aceite de cacahuete, ácido de aceite de colza, ácido ricinoleico y ácido graso de aceite de resina, y es lo más preferiblemente uno o más ácidos líquidos a temperatura normal, p. ej., ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido de aceite de soja, ácido de aceite de cacahuete, ácido de aceite de colza, ácido ricinoleico, y ácido graso de aceite de resina. Los ácidos aromáticos sustituidos son, por ejemplo, ácido benzoico sustituido y/o ácido salicílico sustituido con alquilo, y similares. Los ácidos grasos según la presente invención son ácidos grasos C6-C40, preferiblemente uno o más de ácido caproico, ácido adípico, ácido octanoico, ácido isoctanoico (ácido 2-etilcaproico), ácido cáprico, ácido dodecánico (ácido láurico), ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico (ácido palmítico), ácido octadecanoico (ácido esteárico), ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido oleico dimérico, ácido linoleico, ácido de aceite de soja, ácido de aceite de cacahuete, ácido de aceite de colza, ácido ricinoleico y ácido graso de aceite de resina.

**[0049]** En la fórmula (B2), R' es un alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo, propilo o isopropilo. La fórmula (B2) es un éster del ácido de fórmula (B1), preferiblemente un éster metílico del ácido de fórmula (B1) o una mezcla de los mismos, y con particular preferencia un biodiésel.

**[0050]** El componente (b) comprende preferiblemente uno o más de los siguientes amidatos, en los que el resto carbonilo de la amida tiene 6 a 40, preferiblemente 8 a 36, átomos de carbono:

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>y1</sub>COC<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (amida del ácido octanoico o ácido isoctanoico),

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>y1</sub>COC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (amida del ácido nonanoico),

25 NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)x<sub>2</sub>NH]y<sub>1</sub>COC<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (amida del ácido cáprico),

5

10

15

20

30

40

45

65

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>y1</sub>COC<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (amida del ácido láurico),

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>y1</sub>COC<sub>13</sub>H<sub>27</sub> (amida del ácido tetradecanoico),

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>y1</sub>COC<sub>15</sub>H<sub>31</sub> (amida del ácido palmítico),

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>y1</sub>COC<sub>17</sub>H<sub>35</sub> (amida del ácido esteárico),

35 NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)x<sub>2</sub>NH]y<sub>1</sub>COC<sub>17</sub>H<sub>33</sub> (amida del ácido oleico),

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)x<sub>2</sub>NH]y<sub>1</sub>COC<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O (amida del ácido ricinólico),

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>y1</sub>COC<sub>17</sub>H<sub>31</sub> (amida del ácido linoleico), y

NH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)x<sub>2</sub>NH]y<sub>1</sub>COC<sub>21</sub>H<sub>41</sub> (amida del ácido erúcico),

en las que x2 es un número entero de 2 a 4, e y1 es un número entero de 2 a 8, y más preferiblemente, x2 es 2, e y1 es un número entero de 2 a 5. A saber, el componente preferible adicional (b) comprende uno o más de los siguientes amidatos:

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>,

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,

50

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>,

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>,

55

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>13</sub>H<sub>27</sub>,

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>15</sub>H<sub>31</sub>,

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>17</sub>H<sub>35</sub>,

60

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O,

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O,

NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOC<sub>17</sub>H<sub>31</sub>,

# ES 2 749 879 T3

| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>2</sub> <sub>1</sub> H <sub>41</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ,  NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O, |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>9</sub> H <sub>19</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>13</sub> H <sub>27</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>9</sub> H <sub>19</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>13</sub> H <sub>27</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>13</sub> H <sub>27</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>13</sub> H <sub>27</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ,<br>NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>31</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>21</sub> H <sub>41</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_8H_{17},\\$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_9H_{19},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{11H_{23}},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{13}H_{27},\\$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{15}H_{31},\\$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{17}H_{35},\\$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| NH 2 CH 2 CH 2 NHCH 2 CH 2 NHCH 2 CH 2 NHCH 2 CH 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{17H_{33}O},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{17H_{31}},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{21H_{41}},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{11H_{23}},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCC_{13}H_{27},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{15H_{31}},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{17H_{35}},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCOC_{17H_{33}},$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>31</sub> ,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NHCOC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

65

[0051] Dichos derivados de poliaminas también pueden ser los productos de reacción de la reacción de condensación de las poliaminas mencionadas anteriormente con aldehído C1-C6. La reacción de condensación de poliaminas con aldehídos es comúnmente conocida n la técnica. Los productos son predominantemente triazinas sustituidas o metanos sustituidos. Las condiciones de reacción generalmente incluyen una relación molar de

poliaminas totales a aldehído C1-C6 de 1: (0,1-10), preferiblemente 1: 0,2-5, y más preferiblemente 1: 0,3-3, en ausencia de un disolvente o en presencia de un disolvente, que es un disolvente hidrocarbonado, tal como hexano, heptano, tolueno, o xileno, añadido para el reflujo y la separación del agua de reacción, a una temperatura típica de 80-150 °C, durante un período de tiempo tal que la reacción ya no genere agua, que generalmente es de 30 minutos a 10 horas. Dicho aldehído C1-C6 es uno o más de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, valeraldehído, caproaldehído, ciclohexanocarboxaldehído y una solución acuosa de uno o más de ellos, y preferiblemente uno o más de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, ciclohexanocarboxaldehído y una solución acuosa de uno o más de ellos. Dicho formaldehído puede estar en forma de una solución de formaldehído o un poliformaldehído.

10

15

20

5

[0052] Dichos derivados de poliaminas también pueden ser los productos de reacción de la reacción de amoniólisis de un agente acilante que contiene dos grupos acilo (C=O) en una molécula con las poliaminas mencionadas anteriormente en una relación molar de 1: (0,5-2), en la que dicho agente de acilación que contiene dos grupos acilo en una molécula es uno o más de un ácido dicarboxílico orgánico sustituido con hidrocarbilo C6-C30, un anhídrido sustituido con hidrocarbilo C6-C30 y un semiéster sustituido con hidrocarbilo C6-C30. Dicha reacción de amoniólisis hace referencia a una reacción metatética de uno o más de ácidos grasos, haluros de acilo graso y ésteres alquílicos de ácido graso con poliamina para producir una amida. El producto de reacción de la reacción anterior puede usarse directamente como componente (b) sin aislarse y purificarse, o el amidato solo en el mismo puede usarse como componente (b) después de aislamiento y purificación. Sin aislamiento y purificación, la mezcla comprende principalmente un amidato, y típicamente comprende además algunos materiales de partida sin reaccionar y otros productos de reacción, tales como sales de amonio o alcoholes. La composición específica de la mezcla varía ligeramente dependiendo de las condiciones de reacción.

2530

35

[0053] En la presente invención, el ácido dicarboxílico orgánico sustituido con hidrocarbilo C6-C30 puede ser uno o más de ácido maleico, ácido butanodicarboxílico (ácido succínico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido isatoico y ácido ftálico ácido sustituidos con hidrocarbilo C6-C30; el anhídrido sustituido con hidrocarbilo C6-C30 puede ser uno o más de anhídrido maleico, anhídrido succínico (anhídrido del ácido butanodicarboxílico), anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido isatoico y anhídrido ftálico sustituidos con hidrocarbilo C6-C30; el semiéster sustituido con hidrocarbilo C6-C30 puede ser un producto parcialmente esterificado del ácido dicarboxílico orgánico sustituido con hidrocarbilo C6-C30 o hidruro anterior con un alcohol, preferiblemente un alcohol graso. Es decir, se obtiene un producto mediante la reacción de esterificación de uno de los dos grupos carbonilo en el ácido o anhídrido dicarboxílico orgánico con el alcohol, mientras que el otro grupo carbonilo no participa en la reacción de esterificación. En la presente invención, el agente de acilación preferible que contiene dos grupos acilo en una molécula es uno o más de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo C6-C30. Preferiblemente, la fórmula estructural del ácido succínico sustituido con hidrocarbilo C6-C30 se muestra mediante la fórmula (B3), y la fórmula estructural del anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo C6-C30 se muestra mediante la fórmula (B4):

40

en las que R es un hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. El término "hidrocarbilo" usado en el presente documento es como se definió anteriormente, y hace referencia a sustituyentes de hidrocarburos, que incluyen sustituyentes alifáticos, alicíclicos, arílicos y heterocíclicos. El hidrocarbilo alifático puede ser un hidrocarbilo saturado o hidrocarbilo insaturado que tiene un enlace doble o triple. R es preferiblemente un hidrocarbilo alifático que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, especialmente alquilo o alquenilo lineal.

50

45

[0054] Los ácidos dicarboxílicos orgánicos sustituidos con hidrocarbilo C6-C30 representativos, útiles como agentes de acilación en la presente invención, pueden ser uno o más de ácido nonsilsuccínico, ácido decilsuccínico, ácido ácido tridecilsuccínico. ácido tetradecilsuccínico. ácido pentadecilsuccínico, dodecilsuccínico. ácido hexadecilsuccínico. ácido octadecilsuccínico, ácido nonenilsuccínico. ácido decenilsuccícico ácido dodecenilsuccínico, ácido tetradecenilsuccínico, ácido cetenilsuccínico, ácido octadecenosuccínico y ácido docosenilsuccínico.

[0055] Los anhídridos sustituidos con hidrocarbilo C6-C30 representativos útiles como agentes acilantes en la presente invención pueden ser uno o más de anhídrido nonilsuccínico, anhídrido decilsuccínico, anhídrido tridecilsuccínico, anhídrido tetradecilsuccínico, anhídrido pentadecilsuccínico, anhídrido hexadecilsuccínico, anhídrido octadecilsuccínico, anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido decenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido octadecenosuccínico y anhídrido docosenilsuccínico.

**[0056]** El proceso para preparar el anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo C6-C30 mencionado anteriormente se conoce comúnmente en la técnica, tal como la polimerización térmica de una poliolefina que tiene una longitud de cadena correspondiente con anhídrido maleico, o la sustitución de un hidrocarburo clorado, p. ej., una poliolefina clorada, con anhídrido maleico. Consultar los documentos US3361673, US3676089 y US3172892 para más detalles.

**[0057]** El ácido succínico sustituido con hidrocarbilo mencionado anteriormente está disponible comercialmente o es obtenible mediante una variedad de procedimientos conocidos en la técnica, tales como por hidrólisis del anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo correspondiente mediante tratamiento con agua o vapor de agua. El experto en la materia conoce las condiciones y operaciones específicas para la hidrólisis.

**[0058]** La reacción de amoniólisis del ácido succínico y/o anhídrido succínico sustituidos con hidrocarbilo mencionados anteriormente con una poliamina se conoce comúnmente en la técnica, y no se describirá en el presente documento para detalles.

[0059] El producto de reacción de la reacción de amoniólisis de un ácido succínico y/o anhídrido succínico sustituidos con hidrocarbilo con una poliamina está relacionado tanto con la temperatura de reacción como con la relación molar de los reactivos. En términos generales, una temperatura de reacción baja (aproximadamente 100 °C) da como resultado la producción de un producto con amida predominante; una temperatura de reacción alta (aproximadamente 150 °C) da como resultado la producción de un producto con imida predominante. En exceso de ácido succínico y/o anhídrido succínico, reaccionan dos o más moléculas de ácido succínico y/o anhídrido succínico con la misma molécula de poliamina para producir el producto de reacción denominado de "pendiente doble" o "pendiente múltiple". La presente invención implica preferiblemente un exceso de poliamina, que da como resultado la producción de un producto de reacción "monopendiente".

# 35 Componente (c)

5

10

15

20

40

45

50

55

60

[0060] Preferiblemente, la composición aditiva de la presente invención comprende además el componente (c), que es un desactivador de metales capaz de reaccionar con una superficie metálica y/o un quelante de metales capaz de reaccionar con o unirse a un metal o ion metálico. La relación en peso de dicho componente (a) a dicho componente (c) es 1: 0-1, preferiblemente 1: 0,01-1, más preferiblemente 1: 0,02-0,2.

[0061] Específicamente, dicho componente (c) puede ser uno o más de benzotriazol y derivados del mismo, tiadiazol y derivados del mismo, 8-hidroxiquinolina, ácidos etilendiaminotetracarboxílicos, hidrazidas, β-dionas, ésteres de β-cetona, bases de Schiff y ácido policarboxílico orgánico. y derivados de los mismos. Dado que el benzotriazol no tiene una excelente solubilidad en biodiésel, generalmente se modifica mediante, básicamente, la introducción de un grupo soluble en aceite, como un hidrocarbilo de cadena larga, para aumentar su solubilidad en biodiésel. Por tanto, dichos derivados de benzotriazol pueden ser diversos derivados que tienen una mejor solubilidad en biodiésel que el benzotriazol. Específicamente, dicho derivado de benzotriazol puede ser uno o más de una sal de amonio formada por benzotriazol y una amina grasa, y un producto obtenido por la reacción de Mannich de benzotriazol, formaldehído y una amina grasa. Dichos ácidos etilendiaminotetracarboxílicos pueden ser ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), dichas hidrazidas pueden ser N-saliciliden-N'-salicilhidrazida y/o N,N'-diacetiladipoildihidrazida. Dicho β-diona es, por ejemplo, acetilacetona, y dicho éster de β-cetona es, por ejemplo, octilacetoacetato. Dicha base de Schiff puede ser una o más de N,N'-disaliciliden-1,2-etilendiamina, N,N'-disaliciliden-1,2-propilendiamina, N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina y N,N'-disaliciliden-N'-metildipropilentriamina. Dicho ácido policarboxílico orgánico y derivados del mismo pueden ser, por ejemplo, uno o más de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido succínico (ácido butanodicarboxílico), ácido maleico, ácido fítico y derivados de los mismos.

[0062] En la presente invención, dicho componente (c) es preferiblemente uno o más de benzotriazol, una sal de amonio formada a partir de benzotriazol y una amina grasa, un producto obtenido por la reacción de Mannich de benzotriazol, formaldehído y una amina grasa (tal como el aditivo disponible comercialmente T551), base de Schiff, ácidos policarboxílicos orgánicos y un producto obtenido por la reacción de condensación de un ácido policarboxílico orgánico con una amina grasa o alcohol graso (es decir, los derivados amida o éster de ácidos policarboxílicos orgánicos).

**[0063]** La composición aditiva de la presente invención puede comprender además uno o más aditivos adicionales, tales como mejoradores de flujo, mejoradores del índice de cetano, agentes antiestáticos, conservantes, inhibidores de óxido y demulsionantes, si es necesario.

[0064] La preparación de la composición aditiva de la presente invención es simple, solo requiere la mezcla de los componentes para formar la composición aditiva de manera homogénea. Estos componentes pueden mezclarse directamente o en presencia de un disolvente que puede ser un disolvente polar, tal como uno o más de N,N-dimetilformamida (DMF), 1,4-dioxano, tetrahidrofurano (DHF), dimetilsulfóxido (DMSO), pirrolidona y metilpirrolidona, o un hidrocarburo, en particular uno aromático, como benceno, tolueno, xileno, un aceite diluyente aromático y una mezcla de los mismos y que también puede ser un biodiésel o un alcohol graso, tal como isoctanol.

**[0065]** La composición de diésel de la presente invención puede obtenerse añadiendo una composición aditiva según la presente invención a un diésel básico, o añadiendo cada uno de los componentes de aditivos según la presente invención a un diésel básico, respectivamente.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0066] En la composición de diésel de la presente invención, el diésel básico puede ser un biodiésel puro. Dicho biodiésel hace referencia a los ésteres de alcohol con bajo contenido de carbono de ácidos grasos producidos por la transesterificación (alcohólisis) de aceites/grasas con alcoholes con bajo contenido de carbono (tales como alcoholes grasos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), y es comúnmente éster metílico de ácido graso, es decir, un producto de transesterificación de un aceite/grasa con metanol.

[0067] Dicha transesterificación puede ser cualquier proceso conocido o desconocido para la preparación de un biodiésel mediante la transesterificación de un aceite/grasa con un alcohol bajo en carbono, tal como catálisis ácida, catálisis básica, catálisis enzimática, procedimiento supercrítico y similares. Consultar los documentos CN1473907A, DE3444893, CN1472280A, CN1142993C, CN1111591C y CN1594504A para más detalles.

[0068] Dicho aceite/grasa tiene un significado generalmente reconocido en la técnica, es un término general para aceites y grasas, y comprende triglicéridos de ácidos grasos como el componente principal. En general, los que son líquidos a temperatura ambiente se denominan aceites, y los que son sólidos o semisólidos a temperatura ambiente se denominan grasas. Dichos aceites/grasas incluyen aceites vegetales y grasas animales, y adicionalmente, materiales oleosos de microorganismos y algas, e incluso pueden ser aceites/grasas residuales, tales como aceites/grasas usados o deteriorados, incluyendo aceites de cocina usados, aceites de alcantarillado, aceites de basura y aceites acidificados de fábricas de aceites/grasas. Dichos aceites vegetales pueden ser aceites de hierbas y plantas leñosas, tales como aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de roble, aceite de almendras, aceite de nuez, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de oliva, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de Curcas, aceite de tung, aceite de sorbifolia, aceite de Pistacia y aceites de halófitos, p. ej., semillas de frijoles de mar y Cyperus. Dichas grasas animales pueden ser manteca, grasa de pollo, grasa de pato, grasa de ganso, grasa de cordero, grasa de caballo, sebo, grasa de ballena, grasa de tiburón y similares.

[0069] En la composición de biodiésel de la presente invención, el diésel básico puede comprender además uno o más diéseles adicionales seleccionados del grupo que consiste en diésel de petróleo, diésel sintético de Fischer-Tropsch, biodiésel hidrocraqueado y una mixtura de diésel que contiene oxígeno, en el que la relación de volumen de dicho biodiésel a volumen de dichos diéseles adicionales es preferiblemente 1: 2-99.

[0070] Dicho diésel de petróleo hace referencia a un combustible para motores de combustión interna encendidos por compresión, obtenido sometiendo un crudo (petróleo) a diversos procesos de refinado en una refinería, tales como proceso normal inducido por presión, craqueo catalítico, reformado catalítico, carbonización, hidrorrefinado e hidrocraqueo, para producir una fracción que tenga un intervalo de destilación entre 160 °C y 380 °C, y luego formular el combustible de manera que cumpla con la norma nacional GB 252 para diéseles ligeros o la norma nacional GB 19147 para diéseles de automóvil.

[0071] El diésel sintético de Fischer-Tropsch hace referencia principalmente al diésel GTL (gas a líquido) o diésel CTL (carbón a líquido) producido a partir de gas natural o carbón como material de partida, por el procedimiento sintético Fischer-Tropsch (FT), o diésel BTL (biomasa a líquido) producido a partir de fibras vegetales por el procedimiento sintético Fischer-Tropsch. El diésel sintético de Fischer-Tropsch está sustancialmente libre de azufre e hidrocarburos aromáticos, y es un combustible muy claro. Sin embargo, tiene una lubricación muy baja. Aunque tiene una lubricación ampliamente mejorada después de mezclarse con biodiésel, la estabilidad a la oxidación del aceite mezclado puede deteriorarse. Por tanto, un combustible mezclado que contiene biodiésel también requiere la adición de antioxidantes.

**[0072]** El biodiésel hidrocraqueado, también llamado biodiésel de segunda generación, se hace referencia a los productos de reacción producidos por la hidrogenación y el craqueo de grasas animales y aceites vegetales, cuyos productos de reacción comprenden principalmente alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, en particular n-alcanos C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Dicho biodiésel hidrocraqueado tiene un alto índice de hexadecano pero un bajo contenido de azufre e hidrocarburos aromáticos y,

cuando se usa como combustible para motores diésel o como un componente de mezcla de los mismos, puede disminuir ampliamente la descarga de contaminantes de los motores diésel.

[0073] Un componente de mezcla de diésel que contiene oxígeno hace referencia a un compuesto que contiene oxígeno o una mezcla de los mismos que se puede mezclar con diversos combustibles para motores diésel para cumplir con algunas normas o requisitos. Generalmente son alcoholes y éteres, o mezclas de los mismos. Los alcoholes pueden ser, por ejemplo, alcoholes grasos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alcoholes monograsos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, laurilalcohol y diversos isómeros de los mismos. Los éteres pueden ser dimetiléter, metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, polioxiiniléter de alcohol graso C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, polioxipropenéter de alcohol graso C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, polioxiviniléter de alquilfenol C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, polioxipropenéter de alquilfenol C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, polioximetilendimetiléter (CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>3</sub>, en el que x= 1-8) y mezclas de los mismos.

[0074] En la presente invención, cuando el diésel básico es un combustible mezclado que contiene biodiésel, dicha composición de diésel puede obtenerse mezclando directamente los aditivos, biodiésel y diéseles adicionales, o primero mezclando los aditivos y biodiésel, y luego mezclándolos con los diéseles adicionales. Los componentes aditivos pueden mezclarse directamente con los ingredientes del diésel básico, o pueden premezclarse para obtener una mezcla de aditivos que posteriormente se mezclan con el diésel básico o los ingredientes del mismo. Los componentes aditivos, el biodiésel y los diéseles adicionales se mezclan en un orden que no está particularmente definido y, a saber, se pueden mezclar en diversos órdenes. La mezcla puede realizarse en diversas condiciones sin producir efectos perjudiciales sobre la composición de aditivos y la composición de diésel, tal como a temperatura ambiente.

**[0075]** El procedimiento de aumento de la estabilidad a la oxidación del biodiésel, según la presente invención, comprende mezclar un aditivo en un componente diésel que contiene biodiésel, en el que dicho aditivo es la composición aditiva de la presente invención mencionada anteriormente.

[0076] La presente invención se ejemplificará adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos.

30 **[0077]** Los ejemplos de preparación 1-6 se usan para mostrar la preparación del producto de reacción de la reacción de amoniólisis de una poliamina con un agente monoacilante.

Ejemplo de preparación 1

5

10

15

20

25

45

50

60

[0078] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 100 g de ácido láurico (0,5 mol) y 56,7 g de tetraetilenpentamina (0,3 mol), que se calentaron y se agitaron a 130 °C. Se introdujo gas nitrógeno y se burbujeó durante 5 horas. Se separaron 8,5 g de material similar al agua. Por análisis infrarrojo del producto, se descubrió que el producto tenía los picos característicos de los grupos amido (-CO-NH<sub>2</sub>). Dicho producto de reacción se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 2

**[0079]** El Ejemplo de preparación 2 es el mismo que el Ejemplo de preparación 1, excepto que el reactante contenía 141,7 g (0,75 mol) de tetraetilenpentamina. El producto de reacción se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 3

[0080] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 141 g de ácido oleico (0,5 mol), 77,4 g de N-(2-aminoetil)piperazina (0,3 mol) y 150 g de tolueno, que se calentaron y agitaron con reflujo y separación de agua durante 6 horas. Se separaron 8,3 g de material similar al agua, que se sometió a destilación a presión reducida para retirar el tolueno y obtener un producto de reacción. Por análisis infrarrojo del producto, se descubrió que el producto tenía los picos característicos de los grupos amido. Dicho producto de reacción se usó directamente como componente (b).

55 Ejemplo de preparación 4

[0081] En un matraz de tres bocas de 250 ml se añadieron 100 g de ácido dimérico (un índice de acidez de 197 mg de KOH/g, un ácido dimérico de alta pureza de tipo YH13 producido por YUANDA CHEMICALS CO., LTD., Yichun, provincia de Jiangxi) y 82,0 g de pentaetilenhexamina (en una relación molar de carboxilo del ácido dimérico a pentaetilenhexamina de 1: 1, con el carboxilo del ácido dimérico calculado sobre la base del índice de acidez), que se calentaron y agitaron a 140 °C. Se introdujo gas nitrógeno y se burbujeó para separar el agua de reacción durante 4 horas para obtener un producto de reacción. Por análisis infrarrojo del producto, se descubrió que el producto tenía los picos característicos de los grupos amido. Dicho producto de reacción se usó directamente como componente (b).

65 Ejemplo de preparación 5

[0082] En un matraz de tres bocas de 250 ml se añadieron 100 g de ácido graso de aceite de resina (un índice de acidez de 190 mg de KOH/g, producido por Arizona) y 59,4 g de tri-(2-aminoetil)amina (en una relación molar de carboxilo del ácido graso de aceite de resina a tri-(2-aminoetil)amina de 1: 1,2, con el carboxilo del ácido graso de aceite de resina calculado sobre la base del índice de acidez), que se calentaron y agitaron a 120 °C. Se introdujo gas nitrógeno y se burbujeó para retirar el agua de reacción durante 6 horas para obtener un producto de reacción. Por análisis infrarrojo del producto, se descubrió que el producto tenía los picos característicos de los grupos amido. Dicho producto de reacción se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 6

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

65

[0083] En un matraz de tres bocas de 250 ml, se añadieron 100 g de biodiésel de aceite de semilla de algodón (producido por Shijiazhuang Refining and Chemical Branch de Sinopec), 24,7 g de trietilentramina y 21,8 g de N-(2-aminoetil)piperazina (en una relación molar de éster metílico de ácido graso del biodiésel a trietilentratramina a N-(2-aminoetil)piperazina de aproximadamente 1: 0,5: 0,5), que se calentaron a 120 °C. Se introdujo gas nitrógeno y se burbujeó con metanol durante 8 horas para obtener un producto de reacción. Dicho producto de reacción se usó directamente como componente (b).

[0084] Los ejemplos de preparación 7-10 se usan para mostrar la síntesis del producto de condensación de una poliamina con un aldehído.

Ejemplo de preparación 7

[0085] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 56,7 g de tetraetilenpentamina (0,3 mol), 38,7 g de N- (2-aminoetil)piperazina (0,3 mol) y 100 g de tolueno, que se calentaron y agitaron a reflujo. Se añadieron gota a gota 42,0 g de solución de formaldehído que tenía una concentración de 36 % en peso (0,5 mol) en el matraz de tres bocas durante un período de 2 horas. El reflujo y la separación de agua se realizaron hasta que no se descargó agua (aproximadamente 2 horas). Después de retirar el tolueno por destilación a presión reducida, se obtuvieron 101 g de residuo, que se mezcló con 105 g de aceite diluyente aromático que tenía un intervalo de destilación de 159-185 °C para formar un diluyente. Dicho diluyente se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 8

[0086] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 69,6 g de pentaetilenhexamina (0,3 mol), 9,0 g de poliformaldehído (0,3 mol, formaldehído) y 80 g de tolueno, que se calentaron y agitaron con reflujo y separación de agua hasta que no se descargó agua (aproximadamente 5 horas). Después de retirar el tolueno por destilación a presión reducida, se obtuvieron 73 g de residuo, que se mezcló con 73 g de aceite diluyente aromático que tenía un intervalo de destilación de 159-185 °C para formar un diluyente. Dicho diluyente se usó directamente como componente (b).

40 Ejemplo de preparación 9

**[0087]** En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 43,8 g de trietilentetramina (0,3 mol), 72,6 g de N-dodecil-1,3-propilendiamina (0,3 mol), 18,0 g de poliformaldehído (0,6 mol, formaldehído) y 125 g de tolueno, que calentaron y agitaron con reflujo y separación de agua hasta que no se descargó agua (aproximadamente 5 horas). Después de retirar el tolueno por destilación a presión reducida, se obtuvieron 124 g de residuo, que se mezcló con 120 g de aceite diluyente aromático que tenía un intervalo de destilación de 159-185 °C para formar un diluyente. Dicho diluyente se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 10

[0088] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 56,7 g de tetraetilenpentamina (0,3 mol), 43,5 g de N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina (0,3 mol) y 110 g de tolueno, que se calentaron y agitaron a reflujo. Se añadieron gota a gota 29,2 g de solución de formaldehído que tenía una concentración de 36 % en peso (0,35 mol) en el matraz de tres bocas durante un período de 1 hora. El reflujo y la separación de agua se llevaron a cabo hasta que no se descargó agua (aproximadamente 3 horas). El producto de reacción se usó directamente como componente (b).

[0089] Los ejemplos de preparación 11-15 se usan para mostrar la síntesis del producto acilado de una poliamina.

Ejemplo de preparación 11

**[0090]** En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 56,7 g de tetraetilenpentamina (0,3 mol), 96,5 g de anhídrido hexadecenilsuccínico (0,3 mol) y 136,5 g de xileno, que se calentaron y agitaron con reflujo y separación de agua durante 5 horas. Se separaron aproximadamente 5 g de agua, dando como resultado una mezcla que comprende aproximadamente 50 % en peso de un producto de reacción de amoniólisis que comprende predominantemente hexadecenilsuccinimida. La mezcla se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 12

5

10

15

20

25

35

45

[0091] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 46,4 g de pentaetilenhexamina (0,2 mol), 25,8 g de N-(2-aminoetil)piperazina (0,2 mol), 56,8 g de ácido dodecenilsuccínico (0,2 mol) y 130 g de tolueno, que se calentaron y agitaron con reflujo y separación de agua durante 6 horas. El tolueno se retiró por destilación a presión reducida, dando como resultado 121 g de producto de reacción de amoniólisis que comprende predominantemente amida dodecenilsuccínica. Dicho producto de reacción de amoniólisis se mezcló adicionalmente con 123 g de aceite diluyente aromático que tenía un intervalo de destilación de 159-185 °C para formar un diluyente. Dicho diluyente se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 13

[0092] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 100 g de semiéster de ácido dodecenilsuccínico (un producto aditivo con el nombre comercial T747, producido por Lushun Chemical Plant, con un índice de acidez de aproximadamente 180 mg de KOH/g), 46,9 g de trietilentetramina (en una relación molar de trietilentramina a carboxilo del semiéster del ácido dodecenilsuccínico de 1: 1, calculado sobre la base del índice de acidez de T747), y 150 g de aceite diluyente aromático que tiene un intervalo de destilación de 159-185 °C, que se calentaron y agitaron. Se usó gas nitrógeno para burbujear para retirar el agua de reacción a 110 °C durante 5 horas. Se separaron aproximadamente 5 g de agua. El producto resultante se usó directamente como componente (b).

Ejemplo de preparación 14

[0093] En un matraz de tres bocas de 500 ml se añadieron 56,7 g de tetraetilenpentamina (0,3 mol), 79,8 g de anhídrido dodecenilsuccínico (0,3 mol) y 136,5 g de aceite diluyente aromático con un intervalo de destilación de 159-185 °C, que se calentaron y agitaron. Se usó gas nitrógeno para burbujear para retirar el agua de reacción a 150 °C durante 5 horas. Se separaron aproximadamente 5 g de agua, dando como resultado una mezcla que comprende aproximadamente 50 % en peso de un producto de reacción de amoniólisis que comprende predominantemente monododecenilsuccinimida. La mezcla se usó directamente como componente (b).

30 Ejemplo de preparación 15

[0094] Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo de preparación 14, excepto que se usaron 28,4 g de tetraetilenpentamina (0,15 mol) para reemplazar los 56,7 g de tetraetilenpentamina (0,3 mol) y se usaron 108,2 g de aceite diluyente aromático con un intervalo de destilación de 159-185 °C. para reemplazar los 136,5 g de aceite diluyente aromático que tiene un intervalo de destilación de 159-185 °C. Se obtuvo una mezcla que comprende aproximadamente 50 % en peso de un producto de reacción de amoniólisis que comprende predominantemente bisdodecenilsuccinimida. Dicha mezcla se usó directamente como componente (b).

[0095] Los siguientes ejemplos se usan para mostrar la preparación de los aditivos en la composición de diésel de la presente invención.

Ejemplos 1-9

**[0096]** Los ejemplos 1-9 demuestran la preparación de la composición aditiva de la presente invención, en la que el componente (b) era una poliamina.

[0097] Los componentes (a), (b) y (c) se mezclaron según las relaciones en peso que se muestran en la Tabla 1.

| ٦ | Га | h | la | 1 |
|---|----|---|----|---|

| Ejemplo   | componente (a)                         | componente (b)                      | componente (c)                             | a: b: c<br>(relación en<br>peso) |
|-----------|----------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|
| Ejemplo 1 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Tri-(2-aminoetil)amina              | -                                          | 1:4:0                            |
| Ejemplo 2 | Antioxidante 88                        | N-cocoil-1,3-propilendiamina        | -                                          | 1:1,2:0                          |
| Ejemplo 3 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Tetraetilenpentamina                | -                                          | 1:1:0                            |
| Ejemplo 4 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Tetraetilenpentamina                | N,N'-disaliciliden-1,2-<br>propilendiamina | 1:1:0,06                         |
| Ejemplo 5 | Antioxidante 4020                      | N,N-dimetil-1,3-<br>propilendiamina | -                                          | 2:1:0                            |

| Ejemplo   | componente (a)                                                      | componente (b)                        | componente (c) | a: b: c<br>(relación en<br>peso) |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------------------------|
| Ejemplo 6 | N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-<br>fenilendiamina (antioxidante<br>288) | Poliéterdiamina (n.º CAS 9046-10-0)   | -              | 1:2:0                            |
| Ejemplo 7 | Antioxidante 88                                                     | N-(2-aminoetil)piperazina             | -              | 1:0,2:0                          |
| Ejemplo 8 | Antioxidante 688                                                    | N,N-bis-(3-<br>aminopropil)metilamina | -              | 1:0,5:0                          |
| Ejemplo 9 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina                              | N-(2-aminoetil)piperazina             | -              | 1:8:0                            |

**[0098]** Se usó el componente (a) o el componente (b) solo como antioxidante de biodiésel y se combinó, según el proceso de la presente invención, con una amina orgánica más allá del alcance de la amina de la presente invención como componente (b), formando los siguientes ejemplos comparativos de la presente invención:

Ejemplo comparativo a1: N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina;

Ejemplo comparativo b1: tri(2-aminoetil)amina;

10 Ejemplo comparativo a2: antioxidante 88;

5

15

25

35

40

Ejemplo comparativo b2: N-cocoil-1,3-propilendiamina;

Ejemplo comparativo b3: tetraetilenpentamina;

Ejemplo comparativo a3: antioxidante 4020;

Ejemplo comparativo b4: N,N-dimetil-1,3-propilendiamina;

20 Ejemplo comparativo a4: N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina;

Ejemplo comparativo b5: polieterdiamina (n.º CAS 9046-10-0);

Ejemplo comparativo a5: antioxidante 688;

Ejemplo comparativo b6: N-(2-aminoetil)piperazina;

Ejemplo comparativo b7: N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina;

30 Ejemplo comparativo 1: una combinación de N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina con N,N-dimetilciclohexilamina a una relación en peso de 1: 1:

Ejemplo comparativo 2: una combinación de N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina con N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina a una relación en peso de 1: 1;

Ejemplo comparativo 3: una combinación de N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina con trietilendiamina (TEDA) a una relación en peso de 1: 1.

Ejemplos 10-17

**[0099]** Los siguientes ejemplos demuestran la preparación de la composición aditiva de la presente invención, en la que el componente (b) era un derivado de poliamina producido por la reacción de aminación de un ácido o éster monograso con una poliamina.

45 [0100] Los componentes (a), (b) y (c) se mezclaron según las relaciones en peso que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

| Ejemplo | componente (a)                         | componente (b)           | componente (c) | a:b:c |
|---------|----------------------------------------|--------------------------|----------------|-------|
| , ,     | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Ejemplo de preparación 1 | -              | 2:1:0 |

| Ejemplo    | componente (a)                         | componente (b)           | componente (c)                             | a:b:c    |
|------------|----------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|----------|
| Ejemplo 11 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Ejemplo de preparación 2 | -                                          | 2:1:0    |
| Ejemplo 12 | Antioxidante 88                        | Ejemplo de preparación 3 | -                                          | 1:3:0    |
| Ejemplo 13 | Antioxidante 288                       | Ejemplo de preparación 3 | -                                          | 1:2:0    |
| Ejemplo 14 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Ejemplo de preparación 4 | -                                          | 1:1:0    |
| Ejemplo 15 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Ejemplo de preparación 4 | N,N'-disaliciliden-1,2-<br>propilendiamina | 1:1:0,06 |
| Ejemplo 16 | Antioxidante 688                       | Ejemplo de preparación 5 | -                                          | 3:1:0    |
| Ejemplo 17 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Ejemplo de preparación 6 | -                                          | 1:5:0    |

Ejemplo comparativo b8: Ejemplo de preparación 1;

Ejemplo comparativo b9: Ejemplo de preparación 2;

Ejemplo comparativo b10: Ejemplo de preparación 3;

Ejemplo comparativo b11: Ejemplo de preparación 4;

10 Ejemplo comparativo b12: Ejemplo de preparación 5;

Ejemplo comparativo b13: Ejemplo de preparación 6.

Ejemplos 18-24

5

15

**[0101]** Los ejemplos 18-24 demuestran la preparación de la composición aditiva de la presente invención, en la que el componente (b) era un derivado de poliamina producido por la reacción de aminación de un aldehído con una poliamina.

20 [0102] Los componentes (a), (b) y (c) se mezclaron según las relaciones en peso que se muestran en la Tabla 3.

#### Tabla 3

| Ejemplo    | componente (a)                     | componente (b)            | componente (c)  | a:b:c   |
|------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------|---------|
| Ejemplo 18 | N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina | Ejemplo de preparación 7  | -               | 2:1:0   |
| Ejemplo 19 | Antioxidante 88                    | Ejemplo de preparación 8  | -               | 1:3:0   |
| Ejemplo 20 | N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina | Ejemplo de preparación 9  | -               | 1:1:0   |
| Ejemplo 21 | N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina | Ejemplo de preparación 9  | Ácido tartárico | 1:1:0,2 |
| Ejemplo 22 | Antioxidante 288                   | Ejemplo de preparación 10 | -               | 3:1:0   |
| Ejemplo 23 | 4,4'-dioctildifenilamina           | Ejemplo de preparación 7  | -               | 2:1:0   |
| Ejemplo 24 | Antioxidante 688                   | Ejemplo de preparación 9  | -               | 1:1:0   |

Ejemplo comparativo b14: Ejemplo de preparación 7;

Ejemplo comparativo b15: Ejemplo de preparación 8;

Ejemplo comparativo b16: Ejemplo de preparación 9;

30 Ejemplo comparativo b17: Ejemplo de preparación 10;

Ejemplo comparativo a6: 4,4'-dioctildifenilamina.

Ejemplos 25-31

35

25

**[0103]** Los ejemplos 25-31 demuestran la preparación de la composición aditiva de la presente invención, en la que el componente (b) era un derivado de poliamina producido por la reacción de aminación de un agente de diacilación con una poliamina.

[0104] Los componentes (a), (b) y (c) se mezclaron según las relaciones en peso que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

| Ejemplo    | componente (a)                         | componente (b)            | componente (c)                             | a:b:c    |
|------------|----------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|----------|
| Ejemplo 25 | Antioxidante 88                        | Ejemplo de preparación 11 | -                                          | 2:1:0    |
| Ejemplo 26 | 4,4'-dioctildifenilamina               | Ejemplo de preparación 11 | -                                          | 2:1:0    |
| Ejemplo 27 | Antioxidante 288                       | Ejemplo de preparación 13 | -                                          | 1:4:0    |
| Ejemplo 28 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Ejemplo de preparación 12 | -                                          | 1:1:0    |
| Ejemplo 29 | N,N'-di-sec-butil-p-<br>fenilendiamina | Ejemplo de preparación 12 | N,N'-disaliciliden-1,2-<br>propilendiamina | 1:1:0,06 |
| Ejemplo 30 | Antioxidante 688                       | Ejemplo de preparación 14 | -                                          | 1:1:0    |
| Ejemplo 31 | Antioxidante 688                       | Ejemplo de preparación 15 |                                            | 1:1:0    |

5

Ejemplo comparativo b18: Ejemplo de preparación 11;

Ejemplo comparativo b19: Ejemplo de preparación 12;

10 Ejemplo comparativo b20: Ejemplo de preparación 13;

Ejemplo comparativo b21: Ejemplo de preparación 14;

Ejemplo comparativo b22: Ejemplo de preparación 15.

15

20

25

30

Pruebas de propiedades

**[0105]** En las siguientes pruebas, el biodiésel de aceite de semilla de algodón y el biodiésel de aceite de colza fueron los productos proporcionados por Shijiazhuang Refining and Chemical Branch de Sinopec, el biodiésel de aceite de alcantarillado y el biodiésel de aceite acidificado fueron proporcionados por Longyan Zhuoyue New Energy Development Co., Ltd, Fujian, y el diésel de petróleo era el diésel de Beijing Standard B producido por Sinopec Yanshan Branch.

(1) Prueba de estabilidad a la oxidación de una composición de biodiésel que comprende biodiésel puro como diésel básico

[0106] Se ensayó la estabilidad a la oxidación del biodiésel midiendo su período de inducción a 110 °C usando el procedimiento de EN14112: 2003 (procedimiento Rancimat) con un instrumento de modelo 743 para medir la estabilidad a la oxidación de una grasa o aceite de Metrohm Schweiz AG. Cuanto más largo sea el período de inducción, mejor será la propiedad antioxidante de la composición de diésel; y viceversa, cuanto más corto sea el período de inducción, peor es la propiedad antioxidante de la composición de diésel. Los resultados de la prueba se muestran en la Tablas 5 a 8.

Tabla 5

| Biodiésel              | Fuente de aditivo      | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Biodiésel de aceite de | -                      | -                           | 1,0                               |
| semilla de algodón     | Ejemplo 1              | 500                         | 21,4                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1 | 100                         | 3,1                               |
|                        | Ejemplo comparativo a1 | 500                         | 9,8                               |
|                        | Ejemplo comparativo b1 | 400                         | 1,1                               |
|                        | Ejemplo comparativo b1 | 500                         | 1,6                               |
|                        | Ejemplo 2              | 550                         | 17,6                              |
|                        | Ejemplo comparativo a2 | 250                         | 5,9                               |
|                        | Ejemplo comparativo a2 | 550                         | 9,3                               |
|                        | Ejemplo comparativo b2 | 300                         | 0,9                               |

| Biodiésel              | Fuente de aditivo      | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
|                        | Ejemplo comparativo b2 | 550                         | 1,9                               |
|                        | Ejemplo 3              | 400                         | 18,4                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1 | 200                         | 5,4                               |
|                        | Ejemplo comparativo a1 | 400                         | 9,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo b3 | 200                         | 1,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo b3 | 400                         | 3,1                               |
|                        | Ejemplo comparativo 1  | 400                         | 0,9                               |
|                        | Ejemplo 4              | 412                         | 20,5                              |
|                        | Ejemplo 5              | 600                         | 20,9                              |
|                        | Ejemplo comparativo a3 | 400                         | 8,5                               |
|                        | Ejemplo comparativo a3 | 600                         | 10,1                              |
|                        | Ejemplo comparativo b4 | 200                         | 0,9                               |
|                        | Ejemplo comparativo b4 | 600                         | 3,0                               |
|                        | Ejemplo 6              | 750                         | 22,1                              |
|                        | Ejemplo comparativo a4 | 250                         | 5,4                               |
|                        | Ejemplo comparativo a4 | 750                         | 11,1                              |
|                        | Ejemplo comparativo b5 | 500                         | 1,5                               |
|                        | Ejemplo comparativo b5 | 750                         | 3,1                               |
| Biodiésel de aceite de | -                      | -                           | 0,9                               |
| alcantarillado         | Ejemplo 3              | 600                         | 25,1                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1 | 300                         | 6,7                               |
|                        | Ejemplo comparativo a1 | 600                         | 10,9                              |
|                        | Ejemplo comparativo b3 | 300                         | 1,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo b3 | 600                         | 4,2                               |
|                        | Ejemplo comparativo 2  | 600                         | 1,2                               |
|                        | Ejemplo comparativo 3  | 600                         | 0,4                               |
|                        | Ejemplo 7              | 600                         | 20,4                              |
|                        | Ejemplo comparativo a2 | 600                         | 10,2                              |
|                        | Ejemplo comparativo b6 | 100                         | 1,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo b6 | 600                         | 0,9                               |
|                        | Ejemplo 8              | 750                         | 29,8                              |
|                        | Ejemplo comparativo a5 | 500                         | 9,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo a5 | 750                         | 12,8                              |
|                        | Ejemplo comparativo b7 | 250                         | 1,1                               |
|                        | Ejemplo comparativo b7 | 750                         | 4,9                               |
|                        | Ejemplo 9              | 720                         | 21,3                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1 | 720                         | 12,2                              |
|                        | Ejemplo comparativo b6 | 720                         | 2,9                               |

**[0107]** Como se puede ver en los datos de la Tabla 5, el componente (a) era un antioxidante común, que mejoraba la estabilidad a la oxidación del biodiésel en cierto grado, el componente (b) no tenía efecto antioxidante o un efecto antioxidante relativamente bajo cuando se usaba solo, y el componente (a) y el componente (b) usados solos se enumeraron como ejemplos comparativos de la presente invención. La estabilidad a la oxidación de las composiciones de biodiésel de la presente invención mejoró significativamente. Una composición de biodiésel que comprende una

combinación del componente (a) con el componente (b) producía un efecto mucho mejor que la suma de los efectos producidos por las composiciones de biodiésel que comprenden el componente (a) o el componente (b) solos. Por tanto, se puede ver que los componentes (a) y (b) producían sorprendentemente un efecto sinérgico evidente. El efecto se potenció aún más mediante la adición de un componente opcional (c).

**[0108]** Tras la comparación del Ejemplo 3 con el Ejemplo 4, se puede ver que la estabilidad a la oxidación de una composición de biodiésel que comprende el componente opcional (c) se potenciaba aún más.

5

10

15

**[0109]** Al comparar los Ejemplos comparativos 1, 2 y 3 con el Ejemplo 3, se puede ver que la combinación de un compuesto de tipo amina más allá del alcance de la presente invención como componente (b) con un antioxidante del componente (a) no producía ninguna sinergia, y por el contrario, conducía a la desaparición del efecto antioxidante, lo que indica la presencia de antagonismo. El componente (b) en el Ejemplo comparativo 1 era una amina monoterciaria, y los componentes (b) en los Ejemplos comparativos 2 y 3 eran aminas diterciarias, en las que el átomo de nitrógeno no estaba ligado al átomo de hidrógeno en la estructura molecular.

| Biodiésel              | Fuente de aditivo       | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Biodiésel de aceite de | -                       | -                           | 1,0                               |
| semilla de algodón     | Ejemplo 10              | 450                         | 18,9                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1  | 450                         | 9,2                               |
|                        | Ejemplo comparativo b8  | 150                         | 0,8                               |
|                        | Ejemplo comparativo b8  | 450                         | 2,8                               |
|                        | Ejemplo 11              | 450                         | 20,9                              |
|                        | Ejemplo comparativo b9  | 150                         | 0,8                               |
|                        | Ejemplo comparativo b9  | 450                         | 3,0                               |
|                        | Ejemplo 12              | 600                         | 16,8                              |
|                        | Ejemplo comparativo a2  | 600                         | 9,8                               |
|                        | Ejemplo comparativo b10 | 450                         | 0,8                               |
|                        | Ejemplo comparativo b10 | 600                         | 2,9                               |
|                        | Ejemplo 13              | 600                         | 21,4                              |
|                        | Ejemplo comparativo a4  | 600                         | 9,3                               |
|                        | Ejemplo comparativo b10 | 400                         | 0,8                               |
|                        | Ejemplo 14              | 600                         | 19,2                              |
|                        | Ejemplo 15              | 618                         | 22,8                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1  | 600                         | 11,1                              |
|                        | Ejemplo comparativo b11 | 400                         | 0,8                               |
|                        | Ejemplo comparativo b11 | 600                         | 3,0                               |
| Biodiésel de aceite de | -                       | -                           | 0,9                               |
| alcantarillado         | Ejemplo 10              | 600                         | 25,4                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1  | 400                         | 7,5                               |
|                        | Ejemplo comparativo b8  | 200                         | 1,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo b8  | 600                         | 3,9                               |
|                        | Ejemplo 16              | 400                         | 18,2                              |
|                        | Ejemplo comparativo a5  | 300                         | 6,8                               |
|                        | Ejemplo comparativo a5  | 400                         | 8,3                               |
|                        | Ejemplo comparativo b12 | 100                         | 1,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo b12 | 400                         | 3,3                               |
|                        | Ejemplo 17              | 600                         | 17,7                              |

| Biodiésel | Fuente de aditivo       | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
|           | Ejemplo comparativo a1  | 100                         | 3,4                               |
|           | Ejemplo comparativo a1  | 600                         | 10,9                              |
|           | Ejemplo comparativo b13 | 500                         | 0,9                               |
|           | Ejemplo comparativo b13 | 600                         | 1,8                               |

[0110] Como se puede ver en los datos de la Tabla 6, el componente (a) era un antioxidante común, que mejoraba la estabilidad a la oxidación del biodiésel en cierto grado, el componente (b) no tenía efecto antioxidante o un efecto antioxidante relativamente bajo cuando se usaba solo, y el componente (a) y el componente (b) usados solos se enumeraron como ejemplos comparativos de la presente invención. La composición de biodiésel de la presente invención tenía una estabilidad a la oxidación significativamente mejorada, mostrando que una composición de biodiésel que comprende una combinación del componente (a) con el componente (b) producía un efecto mucho mejor que la suma de los efectos producidos por las composiciones de biodiésel que comprenden el componente (a) o componente (b) solos. Por tanto, se puede ver que los componentes (a) y (b) producían sorprendentemente un efecto sinérgico evidente. El efecto se potenció aún más mediante la adición de un componente opcional (c).

5

10

15

**[0111]** Al comparar el Ejemplo 10 con el Ejemplo 11, se puede ver que el producto de reacción resultante del exceso de amina durante la preparación del componente (b) producía un efecto ligeramente mejor. Tras la comparación del Ejemplo 14 con el Ejemplo 15, se puede ver que la estabilidad a la oxidación de una composición de biodiésel que comprende el componente opcional (c) se potenciaba aún más.

Tabla 7

| Biodiésel                                 | Fuente de aditivo       | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|-------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Biodiésel de aceite de semilla de algodón | -                       | -                           | 1,0                               |
|                                           | Ejemplo 18              | 450                         | 19,9                              |
|                                           | Ejemplo comparativo a1  | 300                         | 7,2                               |
|                                           | Ejemplo comparativo a1  | 450                         | 9,2                               |
|                                           | Ejemplo comparativo b14 | 150                         | 1,0                               |
|                                           | Ejemplo comparativo b14 | 450                         | 2,9                               |
|                                           | Ejemplo 19              | 400                         | 16,2                              |
|                                           | Ejemplo comparativo a2  | 100                         | 4,9                               |
|                                           | Ejemplo comparativo a2  | 400                         | 8,0                               |
|                                           | Ejemplo comparativo b15 | 300                         | 0,8                               |
|                                           | Ejemplo comparativo b15 | 400                         | 1,7                               |
|                                           | Ejemplo 20              | 600                         | 20,2                              |
|                                           | Ejemplo 21              | 660                         | 25,0                              |
|                                           | Ejemplo comparativo a1  | 600                         | 11,1                              |
|                                           | Ejemplo comparativo b16 | 300                         | 1,0                               |
|                                           | Ejemplo comparativo b16 | 600                         | 3,2                               |
|                                           | Ejemplo 22              | 600                         | 22,9                              |
|                                           | Ejemplo comparativo a4  | 600                         | 9,3                               |
|                                           | Ejemplo comparativo b17 | 150                         | 0,9                               |
|                                           | Ejemplo comparativo b17 | 600                         | 3,3                               |
|                                           | Ejemplo 23              | 450                         | 6,3                               |
|                                           | Ejemplo comparativo a6  | 300                         | 3,1                               |
|                                           | Ejemplo comparativo a6  | 450                         | 4,0                               |
|                                           | Ejemplo 24              | 600                         | 18,6                              |
|                                           | Ejemplo comparativo a5  | 300                         | 6,5                               |

| Biodiésel           | Fuente de aditivo       | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|---------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
|                     | Ejemplo comparativo a5  | 600                         | 10,7                              |
| Biodiésel de aceite | -                       | -                           | 0,9                               |
| acidificado         | Ejemplo 18              | 600                         | 25,4                              |
|                     | Ejemplo comparativo a1  | 400                         | 7,5                               |
|                     | Ejemplo comparativo a1  | 600                         | 10,3                              |
|                     | Ejemplo comparativo b14 | 200                         | 1,0                               |
|                     | Ejemplo comparativo b14 | 600                         | 3,8                               |
|                     | Ejemplo 19              | 400                         | 20,3                              |
|                     | Ejemplo comparativo a2  | 100                         | 4,5                               |
|                     | Ejemplo comparativo a2  | 400                         | 8,6                               |
|                     | Ejemplo comparativo b15 | 300                         | 1,9                               |
|                     | Ejemplo comparativo b15 | 400                         | 3,0                               |
|                     | Ejemplo 23              | 600                         | 8,5                               |
|                     | Ejemplo comparativo a6  | 400                         | 4,7                               |
|                     | Ejemplo comparativo a6  | 600                         | 5,8                               |
|                     | Ejemplo comparativo b14 | 200                         | 1,2                               |
|                     | Ejemplo comparativo b14 | 600                         | 3,8                               |

[0112] Como se puede ver en los datos de la Tabla 7, el componente (a) era un antioxidante común, que mejoró la estabilidad a la oxidación del biodiésel en cierto grado, y el componente (b) no mejoraba el efecto antioxidante del biodiésel o tenía un efecto antioxidante muy bajo cuando se usaba solo en una pequeña cantidad. La composición de biodiésel de la presente invención tenía una estabilidad a la oxidación significativamente mejorada. Una composición de biodiésel que comprende una combinación del componente (a) con el componente (b) producía un efecto mucho mejor que la suma de los efectos producidos por las composiciones de biodiésel que comprenden el componente (a) o el componente (b) solos. Por tanto, se puede ver que los componentes (a) y (b) producían sorprendentemente un efecto sinérgico evidente.

**[0113]** Tras la comparación del Ejemplo 21 con el Ejemplo 20, se puede ver que la estabilidad a la oxidación de una composición de biodiésel que comprende el componente opcional (c) se potenciaba aún más.

Tabla 8 Biodiésel Fuente de aditivo Cantidad Período de inducción a 110 añadida/(mg/kg) °C/(h) Aceite de colza 1.2 600 23,8 Ejemplo 25 Ejemplo comparativo a2 400 8,1 Ejemplo comparativo a2 600 10,4 Ejemplo comparativo b18 200 1.4 Ejemplo comparativo b18 600 3,6 Ejemplo 26 600 9,3 Ejemplo comparativo a6 400 4,2 6,0 Ejemplo comparativo a6 600 Ejemplo 27 22.1 750 Ejemplo comparativo a4 150 3,9 750 9,1 Ejemplo comparativo a4 600 1,4 Ejemplo comparativo b20 750 Ejemplo comparativo b20 2,6

23

5

10

| Biodiésel              | Fuente de aditivo       | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
|                        | Ejemplo 28              | 700                         | 27,9                              |
|                        | Ejemplo 29              | 721                         | 31,2                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1  | 350                         | 7,9                               |
|                        | Ejemplo comparativo a1  | 700                         | 14,4                              |
|                        | Ejemplo comparativo b19 | 350                         | 1,5                               |
|                        | Ejemplo comparativo b19 | 700                         | 5,2                               |
|                        | Ejemplo 30              | 700                         | 28,6                              |
|                        | Ejemplo comparativo a5  | 350                         | 7,0                               |
|                        | Ejemplo comparativo a5  | 700                         | 13,3                              |
|                        | Ejemplo comparativo b21 | 350                         | 1,3                               |
|                        | Ejemplo comparativo b21 | 700                         | 5,6                               |
|                        | Ejemplo 31              | 700                         | 17,7                              |
|                        | Ejemplo comparativo b22 | 350                         | 1,1                               |
|                        | Ejemplo comparativo b22 | 700                         | 4,2                               |
| Biodiésel de aceite de | -                       | -                           | 0,9                               |
| alcantarillado         | Ejemplo 27              | 750                         | 29,2                              |
|                        | Ejemplo comparativo a4  | 150                         | 4,2                               |
|                        | Ejemplo comparativo a4  | 750                         | 12,1                              |
|                        | Ejemplo comparativo b20 | 600                         | 3,5                               |
|                        | Ejemplo comparativo b20 | 750                         | 4,9                               |
|                        | Ejemplo 28              | 750                         | 24,8                              |
|                        | Ejemplo comparativo a1  | 400                         | 7,5                               |
|                        | Ejemplo comparativo a1  | 600                         | 10,9                              |
|                        | Ejemplo comparativo b19 | 600                         | 3,7                               |

[0114] Como se puede ver en los datos de la Tabla 8, el componente (a) era un antioxidante común, que mejoraba la estabilidad a la oxidación del biodiésel en cierto grado, y el componente (b) no tenía efecto antioxidante o un efecto antioxidante relativamente bajo cuando se usaba solo. La composición de biodiésel de la presente invención tenía una estabilidad a la oxidación significativamente mejorada. Una composición de biodiésel que comprende una combinación del componente (a) con el componente (b) producía un efecto mucho mejor que la suma de los efectos producidos por las composiciones de biodiésel que comprenden el componente (a) o el componente (b) solos. Por tanto, se puede ver que los componentes (a) y (b) producían sorprendentemente un efecto sinérgico evidente. El efecto se potenció aún más mediante la adición de un componente opcional (c).

[0115] Tras la comparación del Ejemplo 28 con el Ejemplo 29, se puede ver que la estabilidad a la oxidación de una composición de biodiésel que comprende el componente opcional (c) se potenciaba aún más.

[0116] Al comparar el Ejemplo 30 con el Ejemplo 31, se puede ver que cuando el componente (b) era monoalquenilsuccinimida ("monopendiente"), la combinación de ésta con un antioxidante producía un mejor efecto antioxidante que la combinación de ésta con un antioxidante cuando el componente (b) es bialquenilsuccinimida ("pendiente doble").

[0117] Todos los datos de estabilidad de oxidación de los aditivos anteriores se obtuvieron después de tres meses a partir de la producción de los biodiéseles. El efecto de la presente invención era más significativo cuando se usaba en las pruebas un biodiésel de aceite de alcantarilla recién producido (de menos de una semana). Los resultados se mostraron en la Tabla 9.

5

10

Tabla 9

| Biodiésel                     | Fuente de aditivo      | Cantidad<br>añadida/(mg/kg) | Período de inducción a 110 °C/(h) |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Biodiésel de aceite de        | -                      | -                           | 2,1                               |
| alcantarilla recién producido | Ejemplo 3              | 500                         | 39,8                              |
| producido                     | Ejemplo comparativo a1 | 250                         | 13,1                              |
|                               | Ejemplo comparativo a1 | 500                         | 19,7                              |
|                               | Ejemplo comparativo b3 | 250                         | 3,8                               |
|                               | Ejemplo comparativo b3 | 500                         | 6,3                               |
|                               | Ejemplo 9              | 720                         | 44,9                              |
|                               | Ejemplo comparativo a1 | 80                          | 5,1                               |
|                               | Ejemplo comparativo a1 | 720                         | 22,7                              |
|                               | Ejemplo comparativo b6 | 640                         | 5,9                               |
|                               | Ejemplo comparativo b6 | 720                         | 6,2                               |

**[0118]** Como se puede ver en la Tabla 9, el biodiésel recién producido era más susceptible a la formulación antioxidante de la presente invención. Del ejemplo 9 y sus ejemplos comparativos se puede ver que el uso de un compuesto de tipo poliamina en la presente invención reducía ampliamente la cantidad de antioxidante de tipo arilamina, que tiene cierta toxicidad y capacidad de tinción pero producía un efecto ampliamente más mejorado que el antioxidante de tipo arilamina.

(2) Pruebas de la propiedad antioxidante y la estabilidad a la oxidación de una composición de diésel mezclado que comprende biodiésel y diésel de petróleo como diésel básico, en la que el biodiésel era biodiésel de aceite de alcantarillado

[0119] Los períodos de inducción de las composiciones de diésel, diésel de petróleo y diéseles combinados a 110 °C se midieron independientemente mediante el procedimiento Pr EN15751: 2008 utilizando un instrumento modelo 743 para medir la estabilidad a la oxidación de una grasa o aceite de Metrohm Schweiz AG. Cuanto más largo sea el período de inducción, mejor será la propiedad antioxidante de la composición de diésel; y viceversa, cuanto más corto sea el período de inducción, peor es la propiedad antioxidante de la composición de diésel. Los resultados de la prueba se mostraron en las Tablas 10 a 13.

20 **[0120]** La cantidad de productos insolubles totales (unidad: mg/100 ml) en las composiciones de diésel mezcladas se midió usando el procedimiento SH/T 0175, para valorar la estabilidad de las composiciones de diésel. Cuanto mayor es la cantidad de productos insolubles totales, peor es la estabilidad; y viceversa, cuanto menor es la cantidad de productos insolubles totales, mejor es la estabilidad. Los resultados de la prueba se mostraron en las Tablas 10 a 13

25

15

5

Tabla 10

|                                                             | T                         | l abla 1                    | -<br>                                                       | T                                                     |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Diésel básico                                               | Fuente de aditivo         | Cantidad<br>añadida (mg/kg) | Estabilidad a la oxidación, período de inducción (110 °C)/h | Estabilidad, productos insolubles totales (mg/100 ml) |
| Diésel de petróleo                                          | -                         | -                           | >50                                                         | 0,5                                                   |
| Diésel de petróleo:<br>Biodiésel= 80: 20<br>(volumen) (B20) | -                         | -                           | 5,8                                                         | >10                                                   |
|                                                             | Ejemplo 3                 | 200                         | >50                                                         | 3,1                                                   |
|                                                             | Ejemplo comparativo a1    | 200                         | 34,2                                                        | 6,4                                                   |
|                                                             | Ejemplo<br>comparativo b3 | 200                         | 7,9                                                         | >10                                                   |
|                                                             | Ejemplo 5                 | 300                         | >50                                                         | 2,0                                                   |
|                                                             | Ejemplo<br>comparativo a3 | 200                         | 36,1                                                        | 4,8                                                   |
|                                                             | Ejemplo<br>comparativo b4 | 100                         | 5,6                                                         | >10                                                   |

Tabla 11

| Diésel básico                                              | Fuente de aditivo          | Cantidad<br>añadida (mg/kg) | Estabilidad a la oxidación,<br>período de inducción (110<br>°C)/h | Estabilidad, productos insolubles totales (mg/100 ml) |
|------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Diésel de petróleo                                         | -                          | -                           | >50                                                               | 0,5                                                   |
| Diésel de petróleo:<br>Biodiésel= 85:15<br>(volumen) (B15) | -                          | -                           | 7,2                                                               | 8,8                                                   |
|                                                            | Ejemplo 14                 | 200                         | >50                                                               | 1,5                                                   |
|                                                            | Ejemplo<br>comparativo a1  | 200                         | 32,1                                                              | 5,1                                                   |
|                                                            | Ejemplo<br>comparativo b11 | 200                         | 6,6                                                               | 9,0                                                   |

#### Tabla 12

| Diésel básico                                               | Fuente de aditivo          | Cantidad<br>añadida (mg/kg) | Estabilidad a la oxidación, período de inducción (110 °C)/h | Estabilidad, productos insolubles totales (mg/100 ml) |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Diésel de petróleo                                          | -                          | -                           | >50                                                         | 0,5                                                   |
| Diésel de petróleo:<br>Biodiésel= 85: 15<br>(volumen) (B15) | -                          | -                           | 4,2                                                         | 8,8                                                   |
|                                                             | Ejemplo 20                 | 200                         | >50                                                         | 2,5                                                   |
|                                                             | Ejemplo comparativo a1     | 200                         | 32,1                                                        | 5,1                                                   |
|                                                             | Ejemplo<br>comparativo b16 | 200                         | 4,6                                                         | 9,0                                                   |
|                                                             | Ejemplo 20                 | 90*                         | >50                                                         | 4,8                                                   |

<sup>\*</sup> La cantidad de aditivo se calculó como 90 mg/kg en el combustible mezclado que se obtuvo mezclando un biodiésel, en que el aditivo del Ejemplo 20 se había añadido en una cantidad de 600 mg/kg, con diésel de petróleo en una proporción de 15: 85 en volumen.

Tabla 13

| Diésel básico                                               | Fuente de aditivo         | Cantidad<br>añadida (mg/kg) | Estabilidad a la oxidación, período de inducción (110 °C)/h | Estabilidad, productos insolubles totales (mg/100 ml) |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Diésel de petróleo                                          | -                         | -                           | >50                                                         | 0,5                                                   |
| Diésel de petróleo:<br>Biodiésel= 85: 15<br>(volumen) (B15) | -                         | -                           | 4,5                                                         | 8,9                                                   |
|                                                             | Ejemplo 28                | 200                         | >50                                                         | 1,3                                                   |
|                                                             | Ejemplo<br>comparativo a1 | 200                         | 41,8                                                        | 5,4                                                   |
|                                                             | Ejemplo comparativo b19   | 200                         | 4,6                                                         | 8,7                                                   |
|                                                             | Ejemplo 28                | 90*                         | >50                                                         | 3,4                                                   |

<sup>\*</sup> La cantidad de aditivo se calculó como 90 mg/kg en el combustible mezclado que se obtuvo mezclando un biodiésel, en que el aditivo del Ejemplo 31 se había añadido en una cantidad de 600 mg/kg, con diésel de petróleo en una proporción de 15: 85 en volumen.

[0121] Como se puede ver en los resultados de las Tablas 10 a 13, todos los combustibles mezclados que comprenden biodiésel habían deteriorado la estabilidad a la oxidación y la estabilidad más que el diésel de petróleo. Sin embargo, la composición de biodiésel que comprende una mezcla de componente (a) y componente (b) como aditivo había mejorado significativamente la estabilidad y a la oxidación y estabilidad, y los componentes (a) y (b) exhibían sinergia, es decir, un efecto significativamente potenciado, en comparación con el uso de uno de ellos solo.

#### **REIVINDICACIONES**

1. Una composición de diésel, que comprende un diésel básico y una composición aditiva, caracterizada por que dicho diésel básico comprende biodiésel, y dicha composición aditiva comprende el componente (a) y el componente (b), en la que dicho componente (a) es un p-fenilendiamina sustituida, y dicho componente (b) es una o más poliaminas o derivados de las mismas, en la que la poliamina es una polieterdiamina de fórmula (A1):

$$NH_{2} - CH - CH_{2} + OCH_{2} - CH - X NHR_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$(A1)$$

en la que x1 es un número entero de 1 a 10,  $R_4$  es H o un hidrocarbilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono y  $R_5$  es H o metilo; o una polienopoliamina de fórmula estructural:

$$H_2N[(CH_2)_{x2}NH]_{y1}R_6$$

en la que x2 es un número entero de 2 a 4, y1 es un número entero de 1 a 8, y R $_6$  es H o un hidrocarbilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, y/o un condensado de dicha polienopoliamina con óxido de etileno y/u óxido de propileno; o

una poliamina de tipo imidazolina de fórmula (A2);

en la que y2 es un número entero de 0 a 5, y R<sub>7</sub> es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono; o

 $una\ poliamina\ de\ tipo\ piperazina\ que\ es\ N-(2-aminoetil) piperazina\ o\ N, N'-di-(aminoetil) piperazina;\ o\ N, N'$ 

una poliamina de tipo piperidina; o

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

una amina terciaria que contiene poliamina de fórmula (A<sub>4</sub>), (A<sub>5</sub>) o (A6):

$$R_{10}$$
 N- $(CH_2)_{\overline{X}_4}$ NH<sub>2</sub>
(A4)

en las que  $R_9$  y  $R_{10}$  son hidrocarbilos que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, y x4 es un número entero de 0 a 10; o

$$N\left[ CH_{2}\right)_{\overline{X}_{5}}NH_{2}$$
(A5)

en las que x5 es un número entero de 1 a 10; o

$$R_{11}-N\left(CH_2\right)_{\overline{X_6}}NH_2$$
(A6)

en las que R<sub>11</sub> es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, y x6 es un número entero de 1 a 10, y preferiblemente un número entero de 2 a 6;

en la que dichos derivados de poliaminas son los productos de reacción de la reacción de amoniólisis de uno o más ácidos orgánicos que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, haluros de acilo que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, o ésteres alquílicos de ácidos orgánicos que tienen de 6 a 40 átomos de carbono con las poliaminas mencionadas anteriormente, o

en la que dichos derivados de poliaminas son los productos de reacción de la reacción de condensación de dichas poliaminas con aldehído C1-C6, o

en la que dichos derivados de poliaminas son los productos de reacción de la reacción de amoniólisis de un agente acilante que contiene dos grupos acilo en una molécula con las poliaminas mencionadas anteriormente en una relación molar de 1: (0,5-2), en los que dicho agente de acilación que contiene dos grupos acilo en una molécula es uno o más de un ácido dicarboxílico orgánico sustituido con hidrocarbilo C6-C30, un anhídrido sustituido con hidrocarbilo C6-C30; y en los que la relación en peso de dicho componente (b) a dicho componente (a) es 0,01-100: 1.

2. La composición de diésel según la reivindicación 1, en la que la relación en peso de dicho componente (b) a dicho componente (a) es 0,05-10: 1.

5

15

30

- 3. La composición de diésel según la reivindicación 1, en la que la p-fenilendiamina sustituida del componente (a) es una o más seleccionadas del grupo que consiste en p-fenilendiaminas disustituidas con sustituyentes que tienen entre 4 y 10 átomos de carbono.
- 4. La composición diésel según la reivindicación 3, en la que dicha p-fenilendiamina sustituida es N-fenil-N'ciclohexil-p-fenilendiamina, N,N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilamil)-pfenilendiamina, N-p-tolil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, N,N'-diheptil-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-N-isopropil-N'-p-tolil-p-fenilendiamina, N,N'-xilil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-pfenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-(β-naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, 20 fenilendiamina. N.N'-dioctil-pfenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-etil-3-metilamil)-p-fenilendiamina, N,N'bis-(1,4-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, N-octil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-isobutil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(p-toluenosulfonil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-dimetil-N,N'-bis-(1-metilpropil)-p-fenilendiamina, metilpropenilacriloxo-2-hidroxipropil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(3-anilinofenil)metilacrilamida o N-hexil-N'fenil-p-fenilendiamina. 25
  - 5. Composición de diésel según la reivindicación 3, en la que dicha p-fenilendiamina sustituida es una o más de N,N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-octil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-diheptil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-etil-3-metilamil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, N,N'-dioctil-p-fenilendiamina, y N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina.
- 6. La composición de diésel según la reivindicación 1, en la que la polienopoliamina de fórmula estructural H<sub>2</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>x2</sub>NH]<sub>v1</sub>R<sub>6</sub> es una o más de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, propilendiamina, dipropilentriamina. pentapropilenhexamina, 35 tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, hexapropilenheptamina, heptapropilenoctamina y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina o una o más polienopoliaminas en las que R6 es n-butilo, n-amilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, nhexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, n-didodecilo, isobutilo, terc-butilo, isoamilo, neo-amilo, isohexilo, isohexilo, isoctilo, isononilo, isodecilo, isododecilo, isotetradecilo, isohexadecilo, isoctadecilo, isoeicosilo, 9-octadeceno, fenilmetilo, feniletilo o fenilpropilo; una poliamina representada por la fórmula es una polieterdiamina con el 40 número CAS 9046-10-0 y que tiene un Mn de 400; una poliamina representada por la fórmula (A2) es una poliamina de tipo imidazolina, en la que y2 es un número entero de 1 a 3, y R7 es alquilo C6-C20 o alquenilo C6-C20; dicha poliamina de tipo piperidina es 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o 1-(2-aminoetil)piperidina; la poliamina que contiene amina terciaria de fórmula (A4) es una o más de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina, N,Ndietil-1,3-propilendiamina, N,N-dibutil-1,3-propilendiamina, N,N-dimetil-1,4-butilendiamina, N,N-dietil-1,4-45 butilendiamina, N,N-dimetil-1,6-hexanodiamina; la poliamina que contiene amina terciaria de fórmula (A5) es tri-(2-aminoetil)amina; la poliamina que contiene amina terciaria de fórmula (A6) es N,N-bis- (3aminopropil)metilamina.
- 7. 50 La composición de diésel según la reivindicación 1 o 2, en la que dichos derivados de poliaminas son los productos de reacción de la reacción de amoniólisis de uno o más ácidos grasos que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, haluros de acilo graso que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, o ésteres alquílicos de ácido graso que tienen de 6 a 40 átomos de carbono con las poliaminas mencionadas anteriormente, preferiblemente en la que dicho ácido graso es uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido caproico, ácido adípico, ácido octanoico, ácido isoctanoico (ácido 2-etilcaproico), ácido cáprico, ácido dodecánico, ácido 55 tetradecanoico, ácido hexadecanoico (ácido palmítico), ácido octadecanoico (ácido esteárico), ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido ricinólico, ácido eicosenoico, ácido araquídico, ácido erúcico, ácido docosenoico, dímeros de ácido oleico y/o ácido linoleico, ácidos diméricos industriales, ácido de aceite de soja, ácido de aceite de cacahuete, ácido de aceite de colza, ácido ricinoleico y ácido graso de aceite de resina; dicho haluro de acilo graso es un haluro de acilo del ácido graso mencionado anteriormente; dicho éster 60 alquílico de ácido graso es un éster alquílico C1-C5 del ácido graso mencionado anteriormente, en particular biodiésel.
- 8. La composición de diésel según la reivindicación 1 o 2, en la que las condiciones para dicha reacción de condensación incluyen una relación molar de poliaminas totales a aldehído C1-C6 de 1: (0,1-10), y una

# ES 2 749 879 T3

temperatura de reacción de 80-150 °C, en la que dicho aldehído C1-C6 es uno o más de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, ciclocaproaldehído y una solución acuosa de uno o más de ellos.

- 9. La composición diésel según la reivindicación 1, en la que dicho agente acilante es uno o más de ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido isatoico, ácido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido isatoico y anhídrido ftálico, y los semiésteres de los mismos, todos los cuales están sustituidos con hidrocarbilo C6-C30.
- La composición de diésel según la reivindicación 1, en la que dicho agente de acilación es uno o más de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo C6-C30, anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo C6-C30 y los semiésteres de los mismos.
- La composición de diésel según la reivindicación 1, en la que dicho agente de acilación es uno o más de ácido nonilsuccínico, ácido decilsuccínico, ácido dodecilsuccínico, ácido tridecilsuccínico, ácido tetradecilsuccínico, ácido pentadecilsuccínico, ácido hexadecilsuccínico, ácido octadecilsuccínico, ácido nonenilsuccínico, ácido decenilsuccínico, ácido decenilsuccínico, ácido decenilsuccínico, ácido dodecenilsuccínico, ácido nonenilsuccínico, ácido octadecenosuccínico, ácido dodecilsuccínico, anhídrido nonilsuccínico, anhídrido decilsuccínico, anhídrido dodecilsuccínico, anhídrido tetradecilsuccínico, anhídrido pentadecilsuccínico, anhídrido hexadecilsuccínico, anhídrido octadecilsuccínico, anhídrido decenilsuccínico, anhídrido decenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido cetenilsuccínico, anhídrido octadecenosuccínico, anhídrido docosenilsuccínico y los semiésteres de los mismos.
  - 12. La composición de diésel según la reivindicación 1 o 2, en la que dicha composición de diésel comprende además el componente (c), que es un desactivador de metal capaz de reaccionar con una superficie de metal y/o un quelante de metal capaz de reaccionar con o unirse a un metal o ion metálico.

25

35

- **13.** La composición de diésel según la reivindicación 12, en la que la relación en peso de dicho componente (a) a dicho componente (c) es 1: 0,01-1.
- 14. La composición diésel según la reivindicación 12, en la que dicho componente (c) es uno o más de benzotriazol, una sal de amonio formada por benzotriazol y una amina grasa, un producto obtenido por la reacción de Mannich de benzotriazol, formaldehído y una amina grasa, base de Schiff y ácidos policarboxílicos orgánicos, en particular en la que dicha base de Schiff puede ser N,N'-disaliciliden-1,2-propilendiamina y dicho ácido policarboxílico orgánico es ácido tartárico.
  - **15.** La composición diésel según la reivindicación 1 o 2, en la que dicha composición aditiva está presente en una cantidad de 50-10000 ppm, con relación a la cantidad del diésel básico.
- La composición de diésel según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho diésel básico comprende además uno o más diéseles adicionales seleccionados del grupo que consiste en diésel de petróleo, diésel sintético de Fischer-Tropsch, biodiésel hidrocraqueado y una mezcla de diésel que contiene oxígeno, en la que la relación en volumen de dicho biodiésel a volumen de dichos diéseles adicionales es 1: 0-99.
- Un procedimiento para aumentar la estabilidad a la oxidación de biodiésel, que comprende añadir, a un diésel
   básico que contiene biodiésel, una composición aditiva según la reivindicación 1.