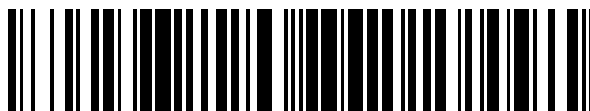


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 999**

51 Int. Cl.:

<b>C10M 145/12</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/188</b>	(2006.01)
<b>C10M 145/14</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/198</b>	(2006.01)
<b>C10M 145/16</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/232</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/14</b>	(2006.01)	<b>C10L 1/2383</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/16</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/196</b>	(2006.01)		
<b>C10L 10/04</b>	(2006.01)		
<b>C10N 30/12</b>	(2006.01)		
<b>C10N 60/00</b>	(2006.01)		
<b>C10N 20/04</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2016 PCT/EP2016/066466**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17009306**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2016 E 16736891 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3322780**

54 Título: **Inhibidores de la corrosión para combustibles**

30 Prioridad:

**16.07.2015 EP 15177085**

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

**26.05.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MEZGER, JOCHEN;  
PERETOLCHIN, MAXIM;  
GARCIA CASTRO, IVETTE y  
MUEHLBACH, KLAUS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 762 999 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Inhibidores de la corrosión para combustibles

La presente invención se refiere a nuevos usos de inhibidores de la corrosión en combustibles.

5 Los inhibidores de la corrosión son aditivos usuales en los combustibles y lubricantes que frecuentemente se basan en estructuras que contienen grupos ácidos, por ej., ácidos dímeros grasos.

Una desventaja de estos inhibidores de la corrosión es que tienden a precipitar, en particular, en presencia de iones de calcio, reduciendo así su efecto inhibidor de la corrosión. Las sedimentaciones formadas por estos precipitados también pueden perjudicar el funcionamiento de los motores, los componentes del motor o partes del sistema de combustible, en particular el sistema de inyección, especialmente las bombas de inyección o las boquillas.

10 El término "sistema de inyección" se refiere a la parte del sistema de combustible en los vehículos automotores desde la bomba de combustible hasta la salida del inyector, inclusive. El término "sistema de combustible" se refiere a los componentes de los vehículos automotores que están en contacto con el combustible respectivo, preferiblemente el área desde el depósito hasta la salida del inyector.

15 Una realización de la presente invención se refiere a que los compuestos de la invención actúan contra sedimentaciones no sólo en el sistema de inyección, sino también en el resto del sistema de combustible, aquí en particular contra sedimentaciones en filtros de combustible y bombas. Por lo tanto, el objetivo consiste en proporcionar inhibidores de la corrosión que evidencien una mayor compatibilidad contra los iones de calcio, conservando su efecto como inhibidores de la corrosión.

El objetivo se cumple por medio del uso de acuerdo con lo reivindicado.

20 En el documento US 3382056 se revela el uso de copolímeros de bajo peso molecular que contienen olefinas y ácido succínico y sus derivados en forma copolimerizada como aditivos anticorrosivos y composiciones de combustible refinado.

25 El documento JP 55-085679 revela el uso de copolímeros abiertos hidrolíticamente de peso molecular Mw 2000 a 30000 de  $\alpha$ -olefinas con 20 a 60 átomos de carbono y anhídrido maleico como inhibidores de óxido solubles en aceite en aceite mineral o lubricantes.

Se conoce a partir de los documentos US 5080686 y EP 299120 que los ácidos alquil- y alqueni succínicos y sus derivados, así como los copolímeros que contienen olefinas y ácido succínico y sus derivados en forma copolimerizada actúan como inhibidores de la corrosión en sistemas de combustible oxigenado.

30 De ninguno de estos documentos surge que los inhibidores de la corrosión de acuerdo con la invención sean más compatibles con los iones de calcio.

Del documento US 5766273 se conoce que las mezclas de polímeros que contienen copolímeros de anhídrido maleico y  $\alpha$ -olefinas como un componente se usan como aditivos para destilados medios de aceites minerales para mejorar las propiedades de flujo, en particular el punto de enturbiamiento (CP) y el punto de obstrucción del filtro frío (CFPP). No hay indicios de su uso como inhibidores de la corrosión.

35 A partir de la patente WO 2011/1153178 se conoce el enlace de las aminas aromáticas a los copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico, usándose las amidas así obtenidas como aditivos lubricantes. No se describe el efecto anticorrosivo de los copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico.

40 Los copolímeros de ácidos dicarboxílicos monoetílicos insaturados C4 a C12 o sus anhídridos con 1-olefina que tienen de 3 a 14 átomos de carbono se conocen de la patente WO 96/28486. Su conversión con las aminas conduce a inhibidores de la corrosión, mientras no se describe un efecto del copolímero solo para combatir la corrosión.

En el documento US 5.670.462 se describen copolímeros de anhídrido maleico y olefinas de C4 a C30. No se describe el uso contra la corrosión.

En la patente JP 2007-077216 se describen aceites que contienen ésteres parciales de copolímeros de anhídrido maleico y  $\alpha$ -olefinas con alquilenglicoles. No se describe un efecto del copolímero solo contra la corrosión.

45 De la Solicitud Internacional de Patente con Núm. de Serie PCT/EP2015/051752 y fecha de presentación de 29 de enero de 2015 se desprende que los copolímeros parcial o totalmente hidrolizados de anhídrido maleico y  $\alpha$ -olefinas se usan como inhibidores de la corrosión. El grado de hidrólisis debe ser de al menos 10 %.

De acuerdo a lo indicado precedentemente, el objetivo de la invención es el uso de copolímeros obtenibles por la copolimerización -en una primera etapa de reacción (I)- de

(A) al menos un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado o sus derivados, preferentemente un ácido dicarboxílico o sus derivados, en particular preferentemente el anhídrido de un ácido dicarboxílico,

(B) al menos una  $\alpha$ -olefina que tiene desde al menos 12 hasta inclusive 30 átomos de carbono,

5 (C) opcionalmente al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tiene al menos 4 átomos de carbono y es diferente a (B) y

(D) opcionalmente uno o más otros monómeros copolimerizables diferentes a los monómeros (A), (B) y (C), seleccionados del grupo que consiste en

(Da) vinilésteres,

(Db) viniléteres,

10 (Dc) ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de carbono,

(Dd) alcoholes alílicos o sus éteres,

(De) compuestos N-vinilo seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinílicos de heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinil-lactamas,

(Df) aromáticos insaturados etilénicamente,

15 (Dg) nitrilos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicamente,

(Dh) (met)acrilamidas y (Di) alilaminas,

seguido de

20 - una segunda etapa de reacción opcional (II), en la que la hidrólisis parcial de las funcionalidades del anhídrido presentes en el copolímero obtenido de (I) y/o la saponificación parcial de las funcionalidades del éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido de (I), con la condición de que más de 90 % de las funcionalidades del anhídrido y del éster de ácido carboxílico presentes se mantengan intactas después de la etapa de reacción (II).

25 Los copolímeros descritos demuestran ser especialmente ventajosos en los combustibles o lubricantes, especialmente en combustibles, que tienen un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de cinc de al menos 0,1 ppm en peso, de modo especialmente preferido de al menos 0,2 ppm en peso y de modo muy especialmente preferido de al menos 0,3 ppm en peso y en particular, al menos 0,5 ppm en peso. También es factible un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de cinc de al menos 1 ppm en peso, preferentemente de al menos 2 y especialmente preferentemente de al menos 3 ppm en peso.

30 Constituye una ventaja de los copolímeros descritos el hecho de que muestren su efecto inhibidor de la corrosión también en presencia de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos y/o cinc, preferentemente también en presencia de metales alcalinotérreos. El contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos en los combustibles proviene, por ejemplo, de la mezcla con lubricantes que contienen metales alcalinos y/o alcalinotérreos, por ejemplo, en la bomba de combustibles. Además, los metales alcalinos y/o alcalinotérreos pueden provenir de aditivos de combustibles no desalinizados o desalinizados de manera insuficiente, por ejemplo, de aceites vehiculares. A partir de la introducción de metales alcalinos y/o alcalinotérreos en los combustibles pueden provocarse las desventajas antes mencionadas.

35 Por ejemplo, los aditivos antidesgaste son una fuente para cinc.

Como metales alcalinos pueden mencionarse especialmente sodio y potasio, en particular, sodio.

Como metales alcalinotérreos pueden mencionarse especialmente magnesio y calcio, en particular, calcio. Además, debe resaltarse el cinc.

40 De modo especialmente ventajoso, los copolímeros descritos continúan activos también en presencia de calcio y no muestran precipitaciones.

Las cantidades indicadas de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos y/o de cinc se refieren en ese caso a distintas especies de metales.

Descripción del copolímero

45 El monómero (A) es al menos un, preferentemente uno a tres, especialmente preferente uno o dos y de modo muy especialmente preferente exactamente un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado, preferentemente insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénicamente o sus derivados, preferentemente un ácido dicarboxílico o sus derivados.

En ese caso, los derivados pueden ser

- los correspondientes anhídridos en forma de monómeros o también de polímeros,

- mono o dialquilesteres, preferentemente mono- o di-C1-C4-alquilesteres, especialmente preferente mono- o dimetiléster o los correspondientes mono- o dietilesteres, así como

5 - ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con diferentes componentes alquilo C1-C4, especialmente preferente metiletilésteres mixtos.

Preferentemente, los derivados son anhídridos en forma de monómeros o de di-alquilesteres C1-C4, especialmente preferente se trata de anhídridos en forma de monómero.

Se entiende por alquilo C1-C4 en el marco de este documento, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, preferentemente metilo y etilo, especialmente preferente metilo.

10 El ácido mono o dicarboxílico insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénicamente se trata de tales ácidos mono- o dicarboxílicos o bien de sus derivados en los que el grupo carboxilo o en el caso de los ácidos dicarboxílicos al menos un grupo carboxilo, preferentemente ambos grupos carboxilo están conjugados con el doble enlace etilénicamente insaturado.

15 Los ejemplos de ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, que no están  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, son anhídrido de ácido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico, anhídrido de ácido exo-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico y anhídrido de ácido cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico.

Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicamente son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido etilacrílico, preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico, denominado brevemente en este documento ácido (met)acrílico y de modo especialmente preferente ácido acrílico.

20 Los derivados especialmente preferentes de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicamente son metiléster del ácido acrílico, etiléster del ácido acrílico, n-butiléster del ácido acrílico y metiléster del ácido metacrílico.

25 Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, di-ácido-(2-metilenbutanoico), ácido citracónico, ácido-(2-metilmaleico), ácido glutacónico, ácido-(pent-2-en-1,5-dicarboxílico), ácido 2,3-dimetilmaleico, ácido 2-metilfumárico, ácido 2,3-dimetilfumárico, ácido metilenmalónico y ácido tetrahidroftálico, preferentemente se trata de ácido maleico y ácido fumárico y especialmente preferentemente de ácido maleico y sus derivados.

El monómero (A) en particular es un anhídrido de ácido maleico.

30 El monómero (B) se trata de al menos una, preferentemente de una a cuatro, especialmente preferentemente de una a tres, muy especialmente preferentemente de una o dos y en particular, exactamente de una  $\alpha$ -olefina que tiene desde al menos 12 hasta inclusive 30 átomos de carbono. Las  $\alpha$ -olefinas (B) presentan preferentemente al menos 14, especialmente preferentemente al menos 16 y muy especialmente preferentemente al menos 18 átomos de carbono. Preferentemente, las  $\alpha$ -olefinas (B) presentan hasta inclusive 28, especialmente preferente hasta inclusive 26 y muy especialmente preferentemente hasta inclusive 24 átomos de carbono.

Preferentemente, las  $\alpha$ -olefinas son 1-alquenos lineales o ramificados, preferentemente 1-alquenos lineales.

35 Los ejemplos de estas son 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-hexacoseno, de los cuales son preferentes 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno y 1-tetracoseno, así como sus mezclas.

40 Otros ejemplos de  $\alpha$ -olefina (B) son aquellas olefinas que son oligómeros o polímeros de olefinas C2 a C12, preferentemente de olefinas C3 a C10, especialmente preferentemente de olefinas C4 a C6. Los ejemplos de estas son eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, isómeros de penteno, así como isómeros de hexeno, son preferentes eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno e iso-buteno.

Pueden mencionarse como  $\alpha$ -olefinas (B) los oligómeros y polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, así como sus mezclas, especialmente oligómeros y polímeros de propeno o iso-buteno o de mezclas de 1-buteno y 2-buteno. Entre los oligómeros se prefieren los trímeros, tetrámeros, pentámeros y hexámeros, así como sus mezclas.

45 Adicionalmente a la olefina (B) puede introducirse por polimerización opcionalmente al menos una, preferentemente una a cuatro, especialmente preferentemente una a tres, muy especialmente preferentemente una o dos y en particular, exactamente una olefina (C) alifática o cicloalifática más que tiene al menos 4 átomos de carbono y es diferente de (B), en el copolímero de acuerdo con la invención.

50 Las olefinas (C) pueden ser olefinas con un doble enlace ( $\alpha$ ) final o aquellas con doble enlace no en posición final, preferentemente con doble enlace  $\alpha$ . Preferentemente, la olefina (C) es una olefina con 4 hasta menos de 12 o más de 30 átomos de carbono. En tanto, la olefina (C) es una olefina con 12 a 30 átomos de carbono, esta olefina (C) no tiene un doble enlace  $\alpha$  en posición final.

Los ejemplos de olefinas (C) alifáticas son 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, isómeros de penteno, isómeros de hexeno, isómeros de hepteno, isómeros de octeno, isómeros de noneno, isómeros de deceno, isómeros de undeceno, así como sus mezclas.

5 Los ejemplos de olefinas (C) cicloalifáticas son ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclodeceno, ciclododeceno,  $\alpha$ -o  $\beta$ -pinas y sus mezclas, limonenos y norbornenos.

Otros ejemplos de olefinas (C) son polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno o iso-buteno que tienen más de 30 átomos de carbono o mezclas de olefinas que los contienen, preferentemente de iso-buteno o mezclas de olefina que los contienen, especialmente preferentemente con un peso molecular promedio  $M_w$  en el intervalo de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 650 a 3000, especialmente preferentemente de 800 a 1500 g/mol.

10 Preferentemente, los oligómeros o polímeros que contienen iso-buteno en forma polimerizada tiene un contenido elevado de dobles enlaces (dobles enlaces  $\alpha$ ) etilénicos dispuestos en posición terminal, por ejemplo, al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, especialmente preferentemente al menos 70 % en moles y muy especialmente preferentemente al menos 80 % en moles.

15 Para la obtención de tales oligómeros o polímeros que contienen iso-buteno polimerizado, son adecuados como fuente de isobuteno tanto el isobuteno puro como también los de hidrocarburos C4 que contienen isobuteno, tal como, por ejemplo, el "refinado 1", los cortes C4 procedentes de la deshidrogenación de isobutano, los cortes C4 procedentes de los craqueadores a vapor y de los craqueadores FCC (craqueo por catalizador líquido), a condición de que estén exentos de 1,3-butadieno contenido en los mismos. Una corriente de hidrocarburos C4 de una unidad de refinería de FCC también se denomina corriente "b/b". Otras corrientes de hidrocarburo C4 que contienen iso-buteno son, por ejemplo, la corriente de producto de un propileno-isobutano-cooxidación o la corriente de producto de una unidad de metátesis, que generalmente se usan después de la purificación y/o concentración habitual. Las corrientes adecuadas de hidrocarburos C4 contienen menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm de butadieno. La presencia de 1-buteno, así como de cis y trans-2-buteno mayormente no es crítica. Normalmente, la concentración de isobuteno en las corrientes de hidrocarburos C4 mencionadas oscila entre 40 y 60 % en peso. Por lo tanto, el refinado 1 generalmente consiste esencialmente en 30 a 50 % en peso de isobuteno, 10 a 50 % en peso de 1-buteno, 10 a 40 % en peso de cis y trans-2-buteno y 2 a 35 % en peso de butanos; en el procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención, los butenos no usados en el refinado 1 generalmente se comportan prácticamente inertes y sólo se polimeriza el isobuteno.

20 En una realización preferida, se usa un caudal técnico de hidrocarburos C4 con un contenido de isobuteno de 1 a 100 % en peso, en particular, de 1 a 99 % en peso, especialmente de 1 a 90 % en peso, como fuente de monómeros para la polimerización, especialmente preferentemente de 30 a 60 % en peso, en particular, un flujo de refinado 1, un flujo de b/b de una unidad de refinería de FCC, un flujo de producto de una cooxidación de propil isobutano o un flujo de producto de una unidad de metátesis.

35 En particular, cuando se usa una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno, se ha demostrado que el uso de agua es eficaz como único iniciador, especialmente cuando se polimeriza a temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ , en particular, de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $+20^{\circ}\text{C}$ . A temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ , en particular, de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $+20^{\circ}\text{C}$ , cuando se usa una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno, se puede prescindir del uso de un iniciador.

40 La mezcla monomérica que contiene isobuteno mencionada anteriormente puede contener pequeñas cantidades de contaminantes tal como agua, ácidos carboxílicos o ácidos minerales sin una pérdida crítica de rendimiento o selectividad. Es útil evitar la acumulación de estas impurezas eliminando, por ejemplo, estos contaminantes de la mezcla monomérica que contiene isobuteno por adsorción en adsorbentes sólidos tal como carbón activado, tamices moleculares o intercambiadores de iones.

45 También se pueden hacer reaccionar, aunque de manera menos preferida, mezclas de monómeros de isobuteno o la mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno con monómeros olefínicamente insaturados copolimerizables con isobuteno. Si las mezclas de monómeros de isobuteno han de ser copolimerizadas con comonómeros adecuados, la mezcla de monómeros contiene preferentemente al menos 5 % en peso, especialmente al menos 10 % en peso y especialmente 20 % en peso de isobuteno, y preferentemente no más de 95 % en peso, especialmente no más de 90 % en peso y especialmente no más de 80 % en peso de comonómeros.

50 En una realización preferida, la mezcla de olefinas (B) y opcionalmente (C) tiene al menos 12 átomos de carbono, preferentemente al menos 14, especialmente al menos 16 y especialmente al menos 17 átomos de carbono promediados sobre sus cantidades de materia.

Por ejemplo, una mezcla de 2:3 de docosas y tetradeceno tiene un valor promedio para los átomos de carbono de  $0,4 \times 22 + 0,6 \times 14 = 17,2$ .

55 El límite superior es menos relevante y no suele ser de más de 60 átomos de carbono, preferentemente no más de 55, especialmente preferentemente no más de 50, muy especialmente preferentemente no más de 45 y en particular, no más de 40 átomos de carbono.

El monómero (D) opcional es al menos un monómero, preferentemente uno a tres, especialmente preferentemente uno o dos y muy especialmente preferentemente exactamente un monómero seleccionado del grupo que consiste en

(Da) vinilésteres,

(Db) viniléteres,

5 (Dc) ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de carbono,

(Dd) alcoholes alílicos o sus éteres,

(De) compuestos N-vinilo, seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinílicos de heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinil-lactamas,

(Df) aromáticos insaturados etilénicamente y

10 (Dg) nitrilos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicamente

(Dh) (met)acrilamidas y

(Di) alilaminas.

15 Los ejemplos de vinilésteres (Da) son los vinilésteres de ácidos carboxílicos C2 a C12, preferentemente acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pentanoato de vinilo, hexanoato de vinilo, octanoato de vinilo, vinil-2-etilhexanoato, decanoato de vinilo, así como viniléster de los ácidos versáticos 5 a 10, preferentemente viniléster de ácido 2,2-dimetilpropiónico (ácido pivalínico, ácido versático 5), ácido 2,2-dimetilbutírico (ácido neoheptanoico, ácido versático 6), ácido 2,2-dimetilpentanoico (ácido neoheptanoico, ácido versático 7), ácido 2,2-dimetilhexanoico (ácido neoheptanoico, ácido versático 8), ácido 2,2-dimetilheptanoico (ácido neononanoico, ácido versático 9) o ácido 2,2-dimetiloctanoico (ácido neodecanoico, ácido versático 10).

20 Los ejemplos de viniléter (Db) son los viniléter de alcanoleno C1 a C12, preferentemente viniléter de metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) o 2-etilhexanol.

25 Los ésteres de ácido (met)acrílico (Dc) son éster de ácido (met)acrílico de alcanoleno C5 a C12, preferentemente de n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol o 2-propilheptanol. Son especialmente preferidos el pentiléster del ácido acrílico, 2-etilhexiléster del ácido acrílico, 2-propilheptiléster de ácido acrílico.

Los ejemplos de monómeros (Dd) son los alcoholes alílicos y aliléteres de alcanoleno C2 a C12, preferentemente aliléter de metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) o 2-etilhexanol.

30 Los ejemplos de compuestos vinílicos (De) son heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno N-vinilpiridina, N-vinilimidazol y N-vinilmorfolino.

Los compuestos (De) preferidos son N-vinilamidas o N-vinil-lactamas: Son ejemplos de N-vinilamidas o N-vinil-lactamas (De) la N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Los ejemplos de aromáticos insaturados etilénicamente (Df)son estireno y  $\alpha$ -metilestireno.

35 Los ejemplos de nitrilos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicamente (Dg) son acrilnitrilo y metacrilnitrilo.

Los ejemplos de amidas del ácido (met)acrílico (Dh) son acrilamida y metacrilamida.

Los ejemplos de alilaminas (Di) son alilamina, dialquilalilamina y halogenuros de trialquil alilamonio.

Los monómeros (D) preferidos son (Da), (Db), (Dc), (De) y/o (Df), especialmente preferentemente (Da), (Db) y/o (Dc), muy especialmente preferentemente (Da) y/o (Dc) y en particular, (Dc).

40 La relación de incorporación de los monómeros (A) y (B), y opcionalmente (C), como también opcionalmente (D) en el polímero obtenido de la etapa de reacción (I) generalmente es como se indica a continuación:

45 La relación molar de (A) / ((B) y (C)) (en total) generalmente es de 10:1 a 1:10, preferentemente de 8:1 a 1:8, especialmente preferentemente de 5:1 a 1:5, muy especialmente preferentemente de 3:1 a 1:3, en particular de 2:1 a 1:2 y especialmente de 1,5:1 a 1:1,5. Para el caso especial del anhídrido del ácido maleico como monómero (A), la relación de incorporación molar del anhídrido del ácido maleico respecto de los monómeros ((B) y (C)) (en total) es de aproximadamente 1:1. Con el fin de lograr una conversión completa de la  $\alpha$ -olefina (B), puede ser razonable, sin embargo, usar el anhídrido del ácido maleico en una cantidad levemente excedente respecto de la  $\alpha$ -olefina, por

ejemplo de 1,01 - 1,5:1, preferentemente 1,02 - 1,4:1, especialmente preferentemente 1,05 - 1,3:1, muy especialmente preferentemente 1,07 - 1,2:1 y en particular, 1,1 - 1,15:1.

5 La relación molar del monómero (B) obligado respecto del monómero (C), a condición de que esté presente, generalmente es de 1: 0,05 a 10, preferentemente de 1: 0,1 a 6, especialmente preferentemente de 1: 0,2 a 4, muy especialmente preferentemente de 1: 0,3 a 2,5 y especialmente de 1: 0,5 a 1,5. En una realización preferente además del monómero (B) no está presente el monómero (C) opcional.

10 La proporción de uno o varios de los monómeros (D), a condición de que estén presentes, con base en la cantidad de los monómeros (A), (B) así como opcionalmente del monómero (C) (en total) generalmente es de 5 a 200 % en moles, preferentemente de 10 a 150 % en moles, especialmente preferentemente de 15 a 100 % en moles, muy especialmente preferentemente de 20 a 50 % en moles y en particular de 0 a 25 % en moles.

En una realización preferida no está presente ningún monómero (D) opcional.

En una realización especialmente preferida, el copolímero se compone de los monómeros (A) y (B).

15 En una segunda etapa de reacción (II) opcional, las funcionalidades del anhídrido o del éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido de la etapa (I), pueden hidrolizarse o saponificarse parcialmente. Preferentemente, en la etapa de reacción (II) se hidrolizan las funcionalidades del anhídrido y se mantienen esencialmente intactas las funcionalidades del éster de ácido carboxílico.

20 De acuerdo con la invención, más de 90 % de las funcionalidades del anhídrido y del éster de ácido carboxílico se mantienen intactas después de la etapa de reacción (II), preferentemente al menos 92 %, especialmente preferentemente al menos 94 %, muy especialmente preferentemente al menos un 95 %, en particular al menos 97 % y especialmente al menos 98 %.

Es posible que hasta 99,9 % de las funcionalidades del anhídrido y del éster de ácido carboxílico presentes se mantengan intactas después de la etapa de reacción (II), preferentemente hasta 99,8 %, especialmente preferentemente hasta 99,7 %, muy especialmente preferentemente hasta 99,5 % y en particular hasta 99 %.

25 En una realización preferida, no se lleva a cabo la etapa de reacción (II), de modo que 100 % de las funcionalidades del anhídrido y del éster de ácido carboxílico presentes en los copolímeros obtenidos de la etapa de reacción (I) se mantienen intactas.

La hidrólisis en la etapa de reacción (II) se lleva a cabo cuando se usa un anhídrido, preferentemente el anhídrido de un ácido dicarboxílico, como derivado del monómero (A), mientras que la saponificación o hidrólisis se puede llevar a cabo cuando se usa un éster como monómero (A).

30 Para la hidrólisis, se añade la cantidad de agua correspondiente al grado de hidrólisis deseado, en función de las funcionalidades del anhídrido contenido, y el copolímero obtenido a partir de (I) se calienta en presencia del agua añadida. Por regla general, es suficiente para ello una temperatura de 20 a 150°C, preferentemente de 60 a 100°C. Si es necesario, la reacción se puede llevar a cabo bajo presión para evitar el escape de agua. Bajo estas condiciones de reacción, las funcionalidades de anhídrido normalmente se hacen reaccionar selectivamente en el copolímero, mientras que cualquier funcionalidad de éster de ácido carboxílico presente en el copolímero no se hace reaccionar o se hace reaccionar al menos solo de manera subordinada.

Para una saponificación, el copolímero se hace reaccionar con una cantidad de una base fuerte en presencia de agua correspondiente al grado de saponificación deseado.

40 Como bases fuertes se usan preferentemente los hidróxidos, óxidos, carbonatos o carbonatos de hidrógeno de metales alcalinos o alcalinotérreos.

El copolímero obtenido a partir de (I) se calienta en presencia del agua añadida y de la base fuerte. Por regla general, es suficiente una temperatura de 20 a 130°C, preferentemente de 50 a 110°C. Si es necesario, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión.

45 También es posible hidrolizar las funcionalidades del éster de ácido carboxílico con agua en presencia de un ácido. Los ácidos minerales, carboxílicos, sulfónicos o fosfóricos con un valor pKs no superior a 5 y especialmente no superior a 4 se usan preferentemente como ácidos.

Algunos ejemplos son el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido oxálico, el ácido salicílico, los ácidos succínicos sustituidos, los ácidos bencensulfónicos sustituidos o no sustituidos en la parte aromática, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico o el ácido fosfórico; también es concebible el uso de resinas ácidas de intercambio iónico.

50 El copolímero obtenido en la etapa (I) se calienta en presencia del agua y el ácido adicionados. Por regla general, es suficiente una temperatura de 40 a 200°C, preferentemente de 80 a 150°C. Si es necesario, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión.

Si los copolímeros obtenidos de la etapa (II) todavía contienen residuos de aniones ácidos, puede ser preferente eliminar estos aniones ácidos del copolímero con la ayuda de un intercambiador de iones y preferentemente intercambiarlos por iones de hidróxido o iones de carboxilato, especialmente iones de hidróxido. Este es el caso, en particular, cuando los aniones ácidos contenidos en el copolímero son halogenuros, que contienen azufre o nitrógeno.

5 El copolímero obtenido de la etapa de reacción (II) suele tener un peso molecular promedio  $M_w$  de 0,5 a 20 kDa, preferentemente de 0,6 a 15, especialmente preferentemente de 0,7 a 7, muy especialmente preferentemente de 1 a 7 y especialmente de 1,5 a 4 kDa (determinado por cromatografía de permeabilidad en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

10 El peso molecular promedio en número  $M_n$  generalmente es de 0,5 a 10 kDa, preferentemente de 0,6 a 5, especialmente preferentemente de 0,7 a 4, muy especialmente preferentemente de 0,8 a 3 y en particular de 1 a 2 kDa (determinado por cromatografía de permeabilidad en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

La polidispersidad generalmente es de 1 a 10, preferentemente de 1,1 a 8, especialmente preferentemente de 1,2 a 7, muy especialmente preferentemente de 1,3 a 5 y especialmente de 1,5 a 3.

15 El contenido de grupos de ácidos libres en el copolímero después de pasar por la etapa de reacción (II) es preferentemente inferior a 5 mmol/g del copolímero, especialmente preferentemente inferior a 3, muy especialmente preferentemente inferior a 2 mmol/g del copolímero y especialmente inferior a 1 mmol/g del copolímero.

20 En una realización preferida, los copolímeros contienen una alta proporción de grupos adyacentes de ácido carboxílico, que se determina por una medida de adyacencia. Para ello, se somete una muestra del copolímero durante 30 minutos a una temperatura de 290 °C entre dos láminas de teflón y se registra un espectro FTIR en un sitio libre de burbujas. El espectro IR del teflón se sustrae de los espectros obtenidos, se determina el espesor de la capa y se determina el contenido de anhídrido cíclico.

En una realización preferida, la adyacencia es de al menos 10 %, preferentemente de al menos 15 %, especialmente preferentemente de al menos 20 %, muy especialmente preferentemente de al menos 25 % y en particular, de al menos 30 %.

## 25 **Uso**

El uso de acuerdo con la invención se refiere a la inhibición de la corrosión de superficies de hierro, acero y/o metal no ferroso.

Entre los metales no ferrosos, se prefiere el cobre y sus aleaciones.

La corrosión de las superficies de acero está especialmente inhibida.

30 Los copolímeros descritos se añaden generalmente a los combustibles con el contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc especificados anteriormente en cantidades de 1 a 60, preferentemente de 4 a 50 ppm en peso y particularmente de 10 a 40 ppm en peso.

Los copolímeros descritos se usan frecuentemente en forma de mezclas de aditivos para combustibles junto con aditivos convencionales:

35 En el caso de los combustibles diésel, se trata principalmente de aditivos detergentes comunes, aceites portadores, mejoradores de flujo en frío, mejoradores de lubricidad, inhibidores de la corrosión distintos de los copolímeros descritos, desemulsificantes, clarificantes, agentes antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o solventes.

40 En el caso de los combustibles para motores a combustión, se trata principalmente de modificadores de la fricción, inhibidores de la corrosión distintos de los copolímeros, desemulsificantes, clarificantes, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes descritos.

En la siguiente sección se indican ejemplos típicos de coadyuvantes adecuados:

## 45 **B1) Aditivos detergentes**

Preferentemente, los aditivos detergentes habituales son sustancias anfífilas que tienen al menos un radical hidrófobo de hidrocarburo con un número de peso molecular promedio ( $M_n$ ) de 85 a 20.000 y al menos un grupo polar seleccionado de:

50 (Da) grupos mono o poliamínicos que tienen hasta 6 átomos de nitrógeno, y al menos un átomo de nitrógeno con propiedades básicas;



(Db) grupos nitro, opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo;

(Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno con propiedades básicas;

(Dd) grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;

5 (De) grupos de ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;

(Df) grupos de polioxi-alquileo C2 a C4 terminados por grupos hidroxilo, grupos mono o poliamínicos, al menos un átomo de nitrógeno con propiedades básicas, o grupos de carbamato;

(Dg) grupos ésteres de ácido carboxílico;

(Dh) grupos derivados del anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

10 (Di) grupos producidos por la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El resto hidrocarburo hidrófobo en los aditivos detergentes mencionados con anterioridad, que proporciona solubilidad suficiente en el combustible, tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, especialmente preferentemente de 300 a 5.000, más preferentemente de 300 a 3.000, aún más preferentemente de 500 a 2.500 y especialmente de 700 a 2.500, en particular de 800 a 1.500. Como resto hidrófobo típico de hidrocarburos, en particular en combinación con los restos de carbono polares, en particular los restos polipropileno, polibuteno y poliisobuteno, que tienen un peso molecular promedio en número Mn de preferentemente 300 a 5.000, especialmente preferentemente de 300 a 3.000, más preferentemente de 500 a 2.500, incluso de 700 a 2.500 y en particular de 800 a 1.500.

Como ejemplos de los grupos anteriores de aditivos detergentes pueden mencionarse los siguientes:

20 Los aditivos que contienen grupos mono o poliamino (Da) son preferentemente poliaminas de polialqueno monoaminas o polialqueno poliaminas sobre la base de polipropeno o de polialqueno altamente reactivo (es decir, con enlaces dobles predominantemente terminales) o convencional (es decir, con enlaces dobles predominantemente centrales) polibuteno o polisobuteno con Mn = 300 a 5.000, en particular, preferentemente de 500 a 2.500 y, en particular, de 700 a 2.500. Los aditivos de este tipo a base de polisobuteno altamente reactivo que se seleccionan de polisobuteno, que puede contener hasta 20 % en peso de unidades de n-buteno, pueden prepararse por hidroformilación y aminación reductiva con amoníaco, monoaminas o poliaminas como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilenetramina o tetraetilenopentamina, se conocen en particular del documento EP-A 244 616. Si los aditivos se preparan a partir de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles en posición predominantemente media (generalmente en las posiciones β e Y), es adecuado el procedimiento de preparación por cloración y posterior aminación o por oxidación del doble enlace con aire u ozono para dar el carbonilo o el compuesto carboxílico y aminación subsiguiente en condiciones reductoras (hidrogenación). Para la aminación pueden usarse en este caso aminas como el amoníaco, las monoaminas o las poliaminas antes mencionadas. Los aditivos correspondientes a base de polipropileno se describen en particular en el documento WO-A 94/24231.

35 Otros aditivos que contienen grupos monoamino especiales (Da) son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de los poliisobutenos con un grado medio de polimerización P = 5 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, de acuerdo con lo descrito en particular en el documento WO-A 97/03946.

Otros aditivos que contienen grupos monoamino especiales (Da) son los compuestos que se obtienen de los epóxidos de poliisobuteno por reacción con las aminas y posterior deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, tal como se describe en particular en el documento DE-A 196 20 262.

40 Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos de grado medio de polimerización P = 5 a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describe en particular en el documento WO-A96/03367 y WO-A 96/03479. Estos productos de reacción suelen ser mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo, α,β-dinitropoliisobutenos) y de hidroxinitropoliisobutenos mezclados (por ejemplo, α-nitro-β-hidroxipoliisobutenos).

Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino (Dc) son, en particular, productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno que pueden obtenerse a partir de poliisobuteno con enlaces dobles predominantemente terminales y con Mn = 300 a 5000 con amoníaco, mono o poliaminas, como se describe en particular en el documento EP-A 476 485.

50 Los aditivos que contienen grupos carboxílicos o sus sales alcalinas metálicas o alcalinotérreas (Dd) son preferentemente copolímeros de C2- a C40-olefinas con anhídrido maleico con un peso molecular total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxílicos se han hecho reaccionar total o parcialmente para dar al metal alcalino o a las sales alcalinotérreas metálicas y un resto de los grupos carboxílicos se ha hecho reaccionar con alcoholes o aminas. Estos

aditivos son conocidos, en particular, del documento EP-A 307 815. Estos aditivos sirven principalmente para evitar el desgaste del asiento de la válvula y, como se describe en el documento WO-A 87/01126, pueden usarse ventajosamente en combinación con detergentes de combustible convencionales tal como las poli(iso)-butenaminas o las polieteraminas.

5 Los aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos (De) son preferentemente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de un alquiléster del ácido sulfosuccínico, como se describe en particular en el documento EP-A 639 632. Estos aditivos se usan principalmente para evitar el desgaste del asiento de la válvula y pueden usarse en combinación con detergentes de combustible convencionales tal como las aminas de poli(iso)buteno o las aminas de poliéter.

10 Los aditivos que contienen grupos polioxi-alquilenos C2-C4 (Df) son preferentemente poliéteres o polietilenos que se hacen reaccionar con alcanoles C2 a C60, alcanodiolos C6 a C30, mono- o di-alquilaminas C2 a C30, alquilociclohexanoles C1 a C30 o alquilfenoles C1 a C30 con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las poliéteraminas, por aminación reductora posterior con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Estos productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. En el caso de los poliéteres, estos productos también cumplen con las propiedades del aceite portador. Los ejemplos típicos son los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol, así como los butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol y los productos de reacción correspondientes con amoníaco.

20 Los aditivos que contienen grupos ésteres de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en particular los que tienen una viscosidad mínima de 2 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C, como se describe en particular en DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden usar ácidos alifáticos o aromáticos, tal como alcoholes éster o polioles, especialmente representantes de cadena larga con 6 a 24 átomos C. Los representantes típicos de los ésteres son los adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos y trimelitatos de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol e iso-tridecanol. Estos productos también cumplen con las propiedades del aceite portador.

25 Los aditivos que contienen grupos derivados de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o, en particular, grupos imido (Dh), preferentemente son derivados correspondientes de anhídrido de ácido succínico sustituido con alquilo o alquenilo y, en particular, los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenil succínico, que pueden obtenerse mediante la reacción con poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M<sub>n</sub> =  
30 preferentemente de 300 a 5.000, especialmente preferentemente de 300 a 3.000, más preferentemente de 500 a 2.500, aún más preferentemente de 700 a 2.500 y en particular, de 800 a 1.500, con anhídrido del ácido maleico por vía térmica en una reacción en o por medio del poliisobuteno clorado. Los grupos con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, amidas ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di-  
35 o poliaminas, que además de la función amida presentan también grupos amino libres, derivados de ácido succínico con una función ácida y una función amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas, que además de la función amida presentan también grupos amino libres, o diimidas que se forman mediante la reacción de las di o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Tales aditivos de combustibles son conocidos en general y se han descrito, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferentemente, se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alquenilo o derivados de estos con  
40 aminas y especialmente preferentemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o derivados de estos con aminas. Son de especial interés en este caso los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquilenimininas) tal como, en particular, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina, que presentan una estructura imida.

45 Los aditivos que contienen grupos (Di) producidos por la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de poliisobuten fenoles sustituidos con formaldehído y mono- o poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetra-etilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden provenir de poliisobuteno con Mn convencional o altamente reactivo = 300 a 5000. Estas "bases poliisobuténicas de Mannich" se describen en particular en EP-A 831 141.

50 Uno o más de los aditivos detergentes mencionados pueden añadirse al combustible en una cantidad tal que la tasa de dosificación de estos aditivos detergentes es preferentemente de 25 a 2.500 ppm en peso, en particular, de 75 a 1.500 ppm en peso, especialmente de 150 a 1.000 ppm en peso.

## B2) Aceites portadores

55 Otros aceites portadores usados pueden ser de origen mineral o sintético. Son adecuados los aceites minerales de aceites portadores de fracciones tal como Brightstock o aceites de base con viscosidades tal como, por ejemplo, de clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxicanoles, resultantes del procesamiento de petróleo. También se puede usar una fracción conocida como "aceite de hidro craqueo" y, que se produce durante el refinado del aceite mineral (destilado al vacío con corte con un intervalo de ebullición de unos

360 a 500 °C, disponible a partir de aceite mineral natural desparafinado a alta presión, hidrogenado catalíticamente, así como isomerizado). También son adecuadas las mezclas de los aceites minerales portadores mencionados.

Son ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados las poliolefinas (polialfaolefinas o poliinternalefinas), (poli)éster, (poli)alcoxilatos, poliéteres, poliéteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, poliéteriminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico de alcanos de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas adecuadas los productos de polimerización de olefinas con  $M_n = 400$  a 1.800, especialmente sobre la base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

Los ejemplos de poliéter o poliéteraminas adecuados preferentemente son compuestos que contienen grupos polioxi-  
alquileo  $C_2$  a  $C_4$ , que pueden obtenerse mediante la reacción de alcanolenos  $C_2$  a  $C_{60}$ , alcanodiolenos  $C_6$  a  $C_{30}$ , mono  
o di-alquilaminos  $C_2$  a  $C_{30}$ , alquil  $C_1$  a  $C_{30}$  ciclohexanoles o alquilfenoles  $C_1$  a  $C_{30}$  con 1 a 30 moles de óxido de  
etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las  
poliéteraminas, mediante la posterior aminación reductiva con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos  
se describen, en particular, en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4.877.416. Por  
ejemplo, pueden usarse como poliéteraminas las aminas de óxido poli-alquileo  $C_2$  a  $C_6$  o sus derivados funcionales.  
Son ejemplos típicos los tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononil- fenolbutoxilatos, así como  
poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos, así como los productos de reacción con amoníaco correspondientes.

Los ejemplos de ésteres de ácido carboxílico de alcanos de cadena larga son, en particular, los ésteres de mono-,  
di- o tricarbónicos con alcanos de cadena larga o poliolenos, tal como se ha descrito, en particular, en el documento  
DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos o, como  
alcoholes o polioles de ésteres son adecuados, especialmente, los compuestos de cadena larga con, por ejemplo, 6  
a 24 átomos de carbono. Los ejemplos típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y  
trimelitados del isooctanol, isononanol, isodecanol e iso-tridecanol, por ej., el di-(n- o isotridecil)ftalato.

Otros sistemas adecuados de aceites portadores se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 38 26 608, DE-  
A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 452 328 y EP-A 548 617.

Los ejemplos de aceites portadores sintéticos especialmente adecuados son los poliéteres obtenidos a partir de  
alcohol con aproximadamente 5 a 35, preferentemente aproximadamente 5 a 30, especialmente preferentemente 10  
a 30 y en particular, 15 a 30 unidades de óxido de alquileo  $C_3$  a  $C_6$ , por ej., unidades de óxido de propileno, óxido de  
n-butileno y óxido de isobutileno o sus mezclas, por molécula de alcohol. Los ejemplos no limitantes de alcoholes  
iniciadores adecuados son los alcanos de cadena larga o fenoles de cadena larga sustituidos con alquilo, en los que  
el resto alquilo de cadena larga representa en particular, un resto alquilo  $C_6$  a  $C_{18}$  de cadena lineal o ramificada. Como  
los ejemplos especiales se mencionan el tridecanol y el nonilfenol. Los poliéteres iniciados sobre la base de alcohol  
especialmente preferidos son los productos de reacción (productos de poli eterización) de alcoholes de  $C_6$  a  $C_{18}$   
alifáticos monovalentes con óxidos de alquileo  $C_3$  a  $C_6$ . Los ejemplos de alcoholes  $C_6$ - $C_{18}$  alifáticos monovalentes  
son hexanol, heptanol, octanol, 2-etil-hexanol, nonilalcohol, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol,  
tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros de constitución y posición. Los  
alcoholes pueden usarse tanto en forma de isómeros puros como también en forma de mezclas técnicas. Un alcohol  
especialmente preferido es tridecanol. Los ejemplos de óxidos de alquileo  $C_3$  a  $C_6$  son óxido de propileno, tal como  
óxido de 1,2-propileno, óxido de butileno, tal como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o  
tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. En este caso son especialmente preferidos los óxidos de  
alquileo  $C_3$  a  $C_4$ , es decir, óxido de propileno, tal como óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno, tal como óxido de  
1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. Especialmente se usa el óxido de butileno.

Otros aceites portadores sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, tal como se han descrito en el documento  
DE-A 10 102 913.

Los aceites portadores especiales son aceites portadores sintéticos, siendo especialmente preferidos los poliéteres  
obtenidos con alcoholes iniciadores descritos con anterioridad.

El aceite portador o bien la mezcla de diferentes aceites portadores se añade al combustible en una cantidad de  
preferentemente 1 a 1.000 ppm en peso, especialmente preferentemente de 10 a 500 ppm en peso y en particular, de  
20 a 100 ppm en peso.

### B3) Mejoradores de flujo en frío

Los mejoradores de flujo en frío adecuados son, en principio, todos los compuestos orgánicos capaces de mejorar el  
comportamiento del flujo de los combustibles destilados medios o de los combustibles diésel en frío. Es aconsejable  
que tengan suficiente solubilidad en aceite. En particular, deben tenerse en cuenta los mejoradores de flujo en frío  
("middle distillate flow improvers", "MDFI") que se usan habitualmente para los destilados medios de origen fósil, es  
decir, los combustibles diésel minerales comunes. Sin embargo, también pueden usarse compuestos orgánicos que,  
cuando se usan con combustibles diésel convencionales, tienen en parte predominantemente las propiedades de un  
aditivo antisedimentación de cera ("WASA"). También pueden actuar predominantemente como nucleadores. Sin

embargo, también pueden usarse mezclas de activos como MDFI y/o activos como WASA y/o activos como nucleadores de compuestos orgánicos.

Generalmente, el mejorador de flujo en frío se selecciona de:

(K1) copolímeros de una olefina  $C_2$  a  $C_{40}$  con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;

5 (K2) polímeros en peine;

(K3) polioxialquilenos;

(K4) compuestos de nitrógeno polares;

(K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados; y

(K6) ésteres de ácido poli(met)acrílico.

10 Pueden usarse mezclas de diferentes representantes de una de las clases (K1) a (K6) respectivas como también mezclas de representantes de diferentes clases (K1) a (K6).

15 Los monómeros de olefina  $C_2$  a  $C_{40}$  adecuados para los copolímeros de la clase (K1) son, por ejemplo, aquellos con 1 a 20, en particular, 2 átomos de carbono, así como con 1 a 3, preferentemente con 1 o 2, en particular, con un enlace doble carbono-carbono. En el último caso mencionado el doble enlace carbono-carbono puede estar en posición terminal ( $\alpha$ -olefinas) como también en posición interna. Pero son preferidas las  $\alpha$ -olefinas, especialmente preferidas las  $\alpha$ -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y especialmente etileno.

En los copolímeros de la clase (K1) el al menos otro monómero etilénicamente insaturado se selecciona preferentemente de alqueniésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

20 Si además se polimerizan otras olefinas adicionales, estas preferentemente son de mayor peso molecular que el monómero base de olefina  $C_2$  a  $C_{40}$  mencionado con anterioridad. Si, por ejemplo, como monómero base de olefina se usa etileno o propeno, las otras olefinas adecuadas son, en particular,  $\alpha$ -olefinas  $C_{10}$  a  $C_{40}$ . En la mayoría de los casos también se polimerizan otras olefinas, cuando también se usan monómeros con funciones de éster de ácido carboxílico.

25 Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcanoleno  $C_1$  a  $C_{20}$ , en particular, alcanoleno  $C_1$  a  $C_{10}$ , especialmente con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, isobutanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, así como sus isómeros estructurales.

30 Los alqueniésteres de ácido carboxílico son, por ejemplo, ésteres de alqueniolo  $C_2$  a  $C_{14}$ , por ej., los vinil- y propenilésteres de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo resto hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. En este caso, son preferidos los vinilésteres. Entre los ácidos carboxílicos con resto hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición  $\alpha$  respecto del grupo carboxilo, siendo el átomo  $\alpha$ -carbono especialmente preferentemente terciario, es decir, el ácido carboxílico es el denominado ácido neocarboxílico. Pero preferentemente el resto hidrocarburo del ácido carboxílico es lineal.

35 Los ejemplos de alqueniésteres de ácido carboxílico adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, viniléster del ácido neopentanoico, viniléster del ácido hexanoico, viniléster del ácido neononanoico, viniléster del ácido neodecanoico y los propenil-ésteres correspondientes, siendo preferidos los vinilésteres. Un alqueniéster de ácido carboxílico especialmente preferido es el acetato de vinilo; los copolímeros típicos del grupo (K1) resultantes son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA") que se usan con mayor frecuencia.

40 Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que pueden usarse de modo especialmente ventajoso y su preparación se han descrito en el documento WO 99/29748.

45 Como copolímeros de la clase (K1) también son adecuados aquellos que contienen polimerizados dos o más alqueniésteres del ácido carboxílico diferentes entre sí, diferenciándose estos en la función alqueniolo y/o en el grupo del ácido carboxílico. También son adecuados los copolímeros que contienen polimerizados además de los alqueniésteres de los ácidos carboxílicos al menos una olefina y/o al menos un éster del ácido (met)acrílico.

50 También son adecuados como copolímeros de la clase (K1) los terpolímeros de una  $\alpha$ -olefina  $C_2$  a  $C_{40}$ , un alquiléster  $C_1$  a  $C_{20}$  de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado con 3 a 15 átomos de carbono y un alqueniéster  $C_2$  a  $C_{14}$  de un ácido monocarboxílico saturado con 2 a 21 átomos de carbono. Tales terpolímeros se han descrito en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero típico tal presenta una estructura de etileno, 2-etilhexiléster del ácido acrílico y acetato de vinilo.

El al menos un monómero o los otros monómeros etilénicamente insaturados están polimerizados en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad de preferentemente 1 a 50 % en peso, en particular de 10 a 45 % en peso y especialmente de 20 a 40 % en peso, respecto del copolímero total. La proporción principal en peso de las unidades monoméricas en los copolímeros de la clase (K1) generalmente proviene de las olefinas base  $C_2$  a  $C_{40}$ .

- 5 Los copolímeros de la clase (K1) preferentemente tienen un peso molecular promedio  $M_n$  de 1.000 a 20.000, especialmente preferentemente de 1.000 a 10.000 y en particular, de 1.000 a 8.000.

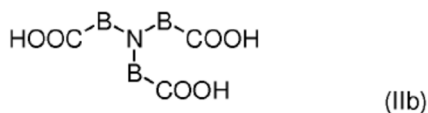
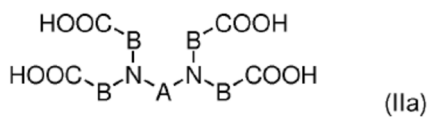
Los polímeros en peine típicos del componente (K2) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la copolimerización de anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, con un  $\alpha$ -olefina o un éster insaturado como acetato de vinilo, y la posterior esterificación del anhídrido o función de ácido con un alcohol de al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros en peine adecuados son copolímeros de  $\alpha$ -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo, copolímeros esterificados de estireno y anhídrido de ácido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros en peine adecuados también pueden ser polifumaratos o polimaleinatos. Los homopolímeros y copolímeros de éteres de vinilo también son polímeros en peine adecuados. Los polímeros en peine adecuados como componentes de la clase (K2) son, por ejemplo, también aquellos que se han descrito en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and properties", N. A. Plate and V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas las mezclas de polímeros en peine.

Los polioxialquilenos aptos como componentes de la clase (K3) son, por ejemplo, los ésteres de polioxialquileno, los éteres de polioxialquileno, los ésteres mixtos de polioxialquileno y sus mezclas. Estos compuestos de polioxialquileno contienen preferentemente al menos uno, preferentemente al menos dos grupos alquilo lineales con 10 a 30 átomos de carbono cada uno y un grupo de polioxialquileno con un peso molecular promedio en número de hasta 5.000. Estos compuestos de polioxialquileno se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 061 895 y en US 4 4 491 455. Los compuestos especiales de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular promedio de 100 a 5.000. También son adecuados los mono- y diésteres de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, tal como el ácido esteárico o el ácido behénico.

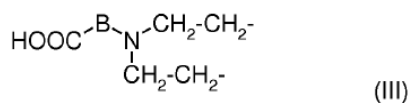
Los compuestos polares de nitrógeno adecuados como componentes de la clase (K4) pueden ser de naturaleza iónica y no iónica y preferentemente tener al menos uno, en particular al menos dos, sustitutos en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general  $>NR^7$ , en la que  $R^7$  representa un radical de hidrógeno de carbono  $C_8$  a  $C_{40}$ . Los sustitutos del nitrógeno también pueden estar cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Los ejemplos de tales compuestos nitrogenados son las sales y/o amidas de amonio que pueden obtenerse haciendo reaccionar al menos una amina sustituida por al menos un radical hidrocarbonado con un ácido carboxílico de 1 a 4 grupos carboxílicos o con uno de sus derivados adecuados. Las aminas contienen preferentemente al menos un resto alquilo  $C_8$  a  $C_{40}$  lineal. Las aminas primarias adecuadas para la preparación de los compuestos de nitrógeno polares mencionados son, por ejemplo, la octilamina, la nonilamina, la decilamina, la undecilamina, la dodecilamina, la tetradecilamina y los homólogos lineales superiores, mientras que las aminas secundarias adecuadas para ello son, por ejemplo, la dioctadecilamina y la metilbehenilamina. Las mezclas de aminas también son adecuadas para este propósito, especialmente las mezclas de aminas que están disponibles a gran escala, como las aminas grasas o las tallaminas hidrogenadas, como se describe, por ejemplo, en "Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6° ed., cap. "Amines, aliphatic". Los ácidos adecuados para la reacción son, por ejemplo, el ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, el ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, el ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, el ácido naftalendicarboxílico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico y los ácidos succínicos sustituidos por restos de hidrocarburos de cadena larga.

En particular, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite de ácidos poli(carboxílicos  $C_2$  a  $C_{20}$ ) que contiene al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. El ácido poli(carboxílico  $C_2$  a  $C_{20}$ ) en el que se basa este producto de reacción que tiene al menos un grupo amino terciario preferentemente puede contener al menos 3 grupos carboxilo, en particular de 3 a 12, especialmente de 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos tienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, y en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están unidas a los ácidos policarboxílicos de forma adecuada, generalmente a través de uno o más átomos de carbono y/o nitrógeno. Se unen preferentemente a los átomos de nitrógeno terciario que, en el caso de varios átomos de nitrógeno, están conectados mediante cadenas de hidrocarburos.

El componente de la clase (K4) es preferentemente un producto de reacción soluble en aceite a base de ácido poli(carboxílico  $C_2$ - $C_{20}$ ) que tiene al menos un grupo amino terciario y de la fórmula general IIa o IIb,



en las que la variable A representa un grupo de cadena recta o ramificada de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o el grupo de la fórmula III



- 5 y la variable B representa un grupo de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>. Los compuestos de la fórmula general IIa y IIb tienen en particular las propiedades de un WASA.

Además, el producto de reacción soluble en aceite preferido del componente (K4), en particular el de la fórmula general IIa o IIb, es una amida, una sal de amidamonio o una sal de amonio en la que ninguno, uno o más grupos de ácido carboxílico se han convertido en grupos de amidas.

- 10 Los grupos alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificada de las variables A son, por ejemplo, 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y en particular, 1,2-etileno. Preferentemente, la variable A comprende de 2 a 4, en particular, 2 o 3 átomos de carbono.

- 15 Los grupos alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>19</sub> de la variable B son, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, hexadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno y en particular, metileno. Preferentemente, la variable B comprende 1 a 10, en particular, 1 a 4 átomos de carbono.

- 20 Las aminas primarias y secundarias como compañeros de reacción para que los ácidos policarboxílicos formen el componente (K4) son generalmente monoaminas, especialmente monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden seleccionarse de varias aminas que contienen radicales de hidrocarburos, opcionalmente unidos entre sí.

- 25 Estas aminas, en las que se basan generalmente los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4), suelen ser aminas secundarias y tienen la fórmula general HN(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, en la que las dos variables R<sup>8</sup>, independientemente una de la otra, significan restos alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> ramificados o de cadena recta, en particular restos alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>. Estos restos alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena recta o sólo están ramificados en un grado pequeño. Como regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan de ácidos grasos naturales o sus derivados con respecto a sus restos alquilo de cadena más larga. Los dos restos R<sup>8</sup> son preferentemente iguales.

- 30 Las aminas secundarias mencionadas pueden unirse a los ácidos policarboxílicos mediante estructuras amídicas o en forma de sales de amonio, o sólo una parte puede estar presente como estructuras amídicas y otra parte como sales de amonio. Preferentemente sólo unos pocos o ningún grupo de ácidos libres están presentes. Preferentemente, los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) están completamente presentes en forma de estructuras de amidas.

- 35 Los ejemplos típicos de tales componentes (K4) son los productos de reacción del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminotetra acético o del ácido propileno-1,2-diaminotetra acético, cada uno con 0,5 a 1,5 moles por grupo de carboxilo, en particular de 0,8 a 1,2 moles por grupo de carboxilo, dioleilamina, dipalmitinamina, diamina grasa de coco, dibiamina de diestearilamina, dibenilamina o, en particular, dienetamina de sebo. Un componente particularmente preferido (K4) es el producto de la reacción de 1 mol del ácido etilen diaminotetra acético y 4 moles de diamina grasa de sebo hidrogenada.

- 40 Otros ejemplos típicos del componente (K4) son las sales de N,N-dialquilamonio de 2-N',N'-dialquilamidobenzoatos, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de anhídrido ftálico y 2 moles de diamina de grasa de sebo, pudiendo esta última estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alqueniil espirobis lactona con 2 moles de una dialquilamina, por ejemplo diamina grasa de sebo y/o amina grasa de sebo, pudiendo estas dos últimas estar hidrogenadas o no hidrogenadas.

Otros tipos estructurales típicos para el componente de la clase (K4) son los compuestos cíclicos con grupos amino terciarios o condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga con polímeros que contienen ácido carboxílico, como se describe en el documento WO 93/18115.

5 Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados adecuados como mejoradores de flujo en frío de la clase (K5) son, por ejemplo, las carboxamidas solubles en aceite y los ésteres de ácido carboxílico del ácido orto-sulfobenzóico, en los que la función del ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes de amonio sustituidos por alquilo, tal como se describe en el documento EP-A 261 957.

10 Los ésteres de ácido poli(metano)acrílico adecuados como mejoradores de flujo en frío del componente de la clase (K6) son homopolímeros y copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren los copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico diferentes, que difieren con respecto al alcohol condensado. Si es necesario, el copolímero también contiene polimerizado otro copolímero monomérico olefinicamente insaturado diferente. El peso molecular promedio del polímero es preferentemente de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferido es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes saturados C<sub>14</sub> y C<sub>15</sub>, siendo neutralizados los grupos ácidos con tallamina hidrogenada. En el documento WO 00/44857 se describen, por ejemplo, los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados.

15 El mejorador de flujo en frío o la mezcla de varios mejoradores de flujo en frío se añade al combustible destilado medio o al combustible diésel en una cantidad total de 10 a 5.000 ppm en peso, en particular de 20 a 2.000 ppm en peso, de preferencia de 50 a 1.000 ppm en peso y, en particular, de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo, de 200 a 500 ppm en peso.

#### 20 B4) Mejorador de la lubricidad

Los mejoradores de la lubricidad adecuados (Lubricity Improver o Friction Modifier) se basan generalmente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Los ejemplos típicos son el ácido de grasa de tall oil como se ha descrito, por ejemplo, en el documento WO 98/004656 y el monooleato de glicerol. Los productos de reacción descritos en el documento US 6 743 266 B2 consistentes en aceites naturales o sintéticos, por ejemplo, triglicéridos, y alcanolaminas también son adecuados como mejoradores de la lubricidad.

#### 25 B5) Otros inhibidores de la corrosión diferentes al copolímero descrito

Los inhibidores de la corrosión adecuados son, por ejemplo, los ésteres de ácido succínico, especialmente con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo, ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, aminas de etanol sustituidas y productos comercializados con el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania), Irgacor® L12 (BASF SE) o HiTEC 536 (Ethyl Corporation).

#### 30 B6) Demulsificadores

Los demulsificadores adecuados son, por ejemplo, las sales alcalinas o alcalinotérricas de los sulfonatos de fenol y naftaleno sustituidos por alquilos y las sales alcalinas o alcalinotérricas de los ácidos grasos, así como compuestos neutros tal como los alcoxilatos alcohólicos, por ej., etoxilato de alcohol, alcoxilato de fenol, por ejemplo, etoxilatos de terc-butilfenol o etoxilatos de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (PO), por ejemplo, también en forma de copolímeros en bloque de OE/PO, polietileniminas o polisiloxanos.

#### 35 B7) Clarificantes

Los clarificantes adecuados son, por ej., productos de condensación alcoxilados de fenol-formaldehído, tal como, por ejemplo, los productos que se obtienen bajo el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

#### 40 B8) Agentes antiespumantes

Los agentes antiespumantes adecuados son, por ejemplo, los polisiloxanos modificados con poliéter, como los productos TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhone Poulenc), que pueden obtenerse bajo el nombre comercial.

#### 45 B9) Mejoradores del índice de cetano

Los mejoradores adecuados del índice de cetano incluyen nitratos alifáticos tal como el nitrato de 2-etilhexilo y el nitrato de ciclohexilo, así como peróxidos como el peróxido de di-terc-butilo.

#### 50 B10) Antioxidantes

Entre los antioxidantes adecuados se incluyen fenoles sustituidos tal como el 2,6-di-terc-butilfenol y el 6-di-terc-butil-3-metilfenol, así como fenilendiaminas como la N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

## B11) Desactivadores metálicos

Los desactivadores metálicos adecuados son, por ejemplo, los derivados del ácido salicílico tal como N,N'-desalicilideno-1,2-propanodiamina.

## B12) Disolventes

- 5 Entre los disolventes adecuados figuran los disolventes orgánicos no polares, tal como los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tal como el tolueno, los xilenos, el "white spirit" y los productos comercializados bajo las marcas SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), y los disolventes orgánicos polares, tal como los alcoholes como el 2-etilhexanol, el decanol y el isotridecanol. Estos disolventes suelen añadirse al combustible diésel junto con los aditivos y coadyuvantes mencionados con anterioridad, que están destinados a disolverse o diluirse para una mejor manipulación.

## C) Combustibles

En principio, el uso inventivo se aplica a todos los combustibles, preferentemente diésel y nafta.

- 15 Los combustibles destilados medios, tal como el combustible diésel o los fuel oil, son preferentemente refinados del petróleo, que suelen tener un intervalo de ebullición de 100 a 400°C. La principal aplicación es la producción de fuel oil. Normalmente se trata de destilados con un punto de 95 % a 360°C o más. Sin embargo, también pueden ser los denominados "diésel ultra bajo en azufre" o "City Diesel", caracterizados por 95 % de un máximo de 345°C y un contenido máximo de azufre de 0,005 % en peso o de 285°C y un contenido máximo de azufre de 0,001 % en peso. Además de los combustibles destilados medios minerales o gasóleos disponibles por refinación, también son adecuados los que se obtienen por gasificación del carbón o licuefacción de gas [combustibles "gas a líquido" (GTL)] o por licuefacción de biomasa [combustibles "biomasa a líquido" (BTL)]. También son adecuadas las mezclas de los combustibles de destilación media o de diésel mencionados con anterioridad con combustibles regenerativos tal como el biodiésel o el bioetanol.

Las calidades de los combustibles fuel oil y gas oil se especifican con mayor detalle, por ejemplo, en las normas DIN 51603 y EN 590 (cf. también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5° ed., vol. A12, pág. 617 en adelante).

- 25 El uso de acuerdo con la invención en combustibles de destilados medios de origen fósil, vegetal o animal, que son esencialmente mezclas de hidrocarburos, también afecta a las mezclas de dichos destilados medios con aceites de biocarburantes (biodiésel). Estas mezclas están comprendidas en el término "combustible destilado medio". Están disponibles comercialmente y suelen contener los aceites de biocarburante en cantidades menores, generalmente de 1 a 30 % en peso, en particular de 3 a 10 % en peso, sobre la base de la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y de aceite de biocarburante.

- Los aceites de biocombustibles se basan generalmente en ésteres de ácidos grasos, preferentemente ésteres sustancialmente alquilos de ácidos grasos derivados de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por el término ésteres de alquilo se comprende generalmente los ésteres de alquilo inferiores, en particular los ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> que se obtienen por transesterificación de los glicéridos, en particular los triglicéridos, presentes en aceites y/o grasas vegetales y/o animales por medio de alcoholes inferiores, por ejemplo, el etanol o, especialmente, el metanol ("FAME"). Los ésteres de alquilo inferiores típicos basados en aceites y/o grasas vegetales y/o animales que se usan como aceite de biocarburante o sus componentes son, por ejemplo, el metiléster de girasol, el metiléster de aceite de palma ("PME"), el metiléster de aceite de soja ("SME") y, en particular, el metiléster de aceite de colza ("RME").

- 40 Los combustibles destilados medios o combustibles diésel son preferentemente aquellos que tienen un bajo contenido de azufre, es decir, un contenido de azufre inferior a 0,05 % en peso, preferentemente inferior a 0,02 % en peso, en particular inferior a 0,005 % en peso y, en particular, inferior a 0,001 % en peso de azufre.

- Todas las composiciones comerciales de gasolina pueden considerarse combustibles para motores a combustión. Como representante típico, cabe mencionar en la presente memoria el combustible básico Eurosuper de acuerdo con la norma EN 228, que es habitual en el mercado. Además, las composiciones de gasolina de la especificación de acuerdo con el documento WO 00/47698 también son posibles áreas de aplicación para la presente invención.

Los siguientes ejemplos han de explicar la presente invención sin constituir limitación alguna de la misma.

**Ejemplos**

## Análisis por GPC

- 50 A menos que se indique lo contrario, el promedio de peso Mw y el peso molecular promedio en número Mn de los polímeros se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC). La separación GPC se realizó usando dos columnas PLGe mixtas B (Agilent) y tetrahydrofurano a 35 °C. La calibración se realizó usando un estándar de poliestireno de distribución estrecha (PSS, Alemania) con un peso molecular de 162-50400 Da. El hexilbenceno se usó como marcador de bajo peso molecular.



**Ejemplos de preparación**

## Instrucciones generales de trabajo

5 En un reactor con agitador de anclaje se colocó la olefina o la mezcla de olefinas con o sin disolvente (como polimerización de masa). La mezcla se calentó a la temperatura especificada bajo una corriente de nitrógeno con agitación. Para ello, se añadió el iniciador radical especificado (opcionalmente diluido en el mismo disolvente) y el anhídrido fundido del ácido maleico (1 equivalente a base de monómero de olefina). El lote de reacción se agitó a la misma temperatura durante el tiempo de reacción especificado y después se enfrió.

En caso de que se deseara una hidrólisis, después se añadió agua en la cantidad especificada y se agitó a 95°C, 10-14 h o bajo presión a 110°C, 3 h.

## 10 Ejemplo de síntesis 1

15 Una mezcla de olefinas C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> (363,2 g, peso molecular promedio 296 g/mol) y Solvesso 150 (231,5 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf) se introdujo en un reactor de vidrio de 2 L con agitador de anclaje. La mezcla se calentó a 160 °C en una corriente de nitrógeno con agitación. Se añadió una solución de di-terc-butilperóxido (29,6 g, Akzo Nobel) en Solvesso 150 (260,5 g) y anhídrido fundido del ácido maleico (120,3 g) en un lapso de 5 horas. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a 160 °C y después se enfrió. El contenido de sustancia activa era de aproximadamente 40 %.

GPC (en THF) dio un Mn = 1210 g/mol para el copolímero, Mw = 2330 g/mol, lo que equivale a una dispersidad de 1,9.

## Ejemplo de síntesis 2 (comparación)

20 Al producto del ejemplo de síntesis 1 se añadió agua (19,9 g) a una temperatura de 95 °C en un lapso de 3 h y después se continuó agitando durante 11 h adicionales. El número ácido fue de 104 mg KOH/g.

## Ejemplos de aplicación

## 1) Prueba de compatibilidad de calcio:

25 Se calentaron 100 ml de aceite de motor (Shell Helix®, Figura 1, vaso de precipitados del lado izquierdo, con un contenido de Ca de 1.500 ppm, contenido de Mg de 1.100 ppm y contenido de Zn de 1.300 ppm) a 70°C en el vaso de precipitados y después se añadió 1 ml de inhibidor de la corrosión (Figura 1 arriba). Si la solución aún es clara, se añade otro 1 ml de inhibidor (Figura 1 abajo). Si la solución se vuelve turbia, la prueba se considera fallida (por ejemplo, Figura 1, vaso de precipitados central). La Figura 1 muestra el aceite mezclado con el copolímero de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 1 (40 % en disolvente nafta) que mantiene la claridad. En el vaso de precipitados del centro se usó ácido graso dímero (ácido oleico dimérico; CAS: 61788-89-4, 20 % en disolvente nafta). Puede observarse un enturbiamiento claramente visible.

30

A partir de los ejemplos de síntesis anteriores, se prepararon las siguientes formulaciones de aditivos mezclando poliisobutenamina (masa molar 1.000), polipropilenglicol como aceite portador y disolvente y clarificante y en los ejemplos de aplicación que se usaron (composiciones por partes en peso):

Datos en mg/kg	Poliisobutenamina	Aceite Portador	Disolvente/ Clarificante	Protección Anticorrosiva
Formulación 1 (comparación)	248	195	47	10 (ácido graso dimérico)
Formulación 2 (comparación)	248	195	47	10 (Ejemplo de síntesis 2)
Formulación 3	248	195	47	10 (Ejemplo de síntesis 1)

35

## 2) Prueba de corrosión de acero de acuerdo con ASTM D 665 B (gasolina)

40 El combustible usado fue la gasolina comercialmente disponible E0 CEC RF-12-09 de la empresa Haltermann, a la que se añadió un paquete de aditivos compuesto de poliisobuten amina y aceite portador, tal como se ha especificado anteriormente. Los inhibidores de la corrosión enumerados en la siguiente tabla (cada uno a 40 % en disolvente nafta) se añadieron a la formulación y sometieron a una prueba de corrosión de acuerdo con ASTM D 665 B.

Para la comparación, se usó ácido graso dímero como inhibidor de la corrosión (ácido oleico dimérico; CAS: 61788-89-4, 40 % en disolvente nafta).

Formulación	Dosificación [mg/kg]	Protección Anticorrosiva	Clasificación NACE
Haltermann E0 CEC RF-12-09	Combustible sin aditivos	-	D
Formulación 1 (comparación)	500	10 mg/kg de ácido graso dimérico	B++
Formulación 2 (comparación)	500	10 mg/kg de ejemplo de síntesis 2	B++
Formulación 3	500	10 mg/kg de ejemplo de síntesis 1	B+

La evaluación se realizó de la siguiente manera:

A: 100 % libre de corrosión

B++: 0,1 % o menos de la superficie total oxidada

5 B+: 0,1 % a 5 % de la superficie total oxidada

B: 5 % a 25 % de la superficie total oxidada

C: 25 % a 50 % de la superficie total oxidada

D: 50 % a 75 % de la superficie total oxidada

E: 75 % a 100 % de la superficie total oxidada

10 Puede observarse que con el copolímero de acuerdo con la invención se obtienen resultados de la misma calidad que con los compuestos comparativos.

3) Prueba de corrosión de acero de acuerdo con ASTM D 665 B (diésel)

Como combustible se usó el combustible diésel comercializado habitualmente en Sudamérica y se mezcló con un paquete de aditivos, tal como se indica a continuación:

Datos en mg/kg	Detergente / Agente Antiespumante / Disolvente / Clarificante	Protección Anticorrosiva
Formulación 5 (comparación)	96	5 (comparación)
Formulación 6	96	12,5 (Ejemplo de síntesis 1)

15 El agente de protección anticorrosiva de la formulación 5 es 2-(8-heptadecen-1-il)-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-etanol, Núm. CAS 95-38-5, contenido de principio activo 90 – 100 %.

En la formulación 6 de acuerdo con la invención se usó el producto del ejemplo de síntesis 1 (40 % en Solvesso 150).

20 Las formulaciones indicadas en la tabla a continuación se sometieron a una prueba de corrosión de acuerdo con ASTM D 665 B.

Formulación	Dosificación [mg/kg]	Protección Anticorrosiva	Clasificación NACE
Formulación 4	Combustible de prueba sin aditivos de Sudamérica	-	E
Formulación 5 (comparación)	101	2-(8-heptadecen-1-il)-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-etanol	C
Formulación 6	108,5	Ejemplo de síntesis 1	C

Puede observarse que con el copolímero de acuerdo con la invención se obtienen resultados de la misma calidad que con el compuesto comparativo.

## REIVINDICACIONES

1. El uso de copolímeros, obtenibles mediante
- en una primera etapa de reacción (I) copolimerización de
    - (A) al menos un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado o sus derivados, seleccionados del grupo que consiste en
      - anhídridos en forma monomérica o polimérica,
      - mono- o dialquilésteres, y
      - ésteres mixtos,
    - (B) al menos una  $\alpha$ -olefina que tiene desde al menos 12 hasta inclusive 30 átomos de carbono,
    - (C) opcionalmente al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tiene al menos 4 átomos de carbono y es diferente a (B) y
    - (D) opcionalmente uno o más monómeros copolimerizables adicionales, diferentes a los monómeros (A), (B) y (C), seleccionados del grupo que consiste en
      - (Da) vinilésteres,
      - (Db) viniléteres,
      - (Dc) ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de carbono,
      - (Dd) alcoholes alílicos o sus éteres,
      - (De) compuestos N-vinilo seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinílicos de heterociclos que contienen al menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinil-lactamas,
      - (Df) aromáticos insaturados etilénicamente
      - (Dg) nitrilos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicamente,
      - (Dh) (met)acrilamidas y
      - (Di) alilaminas,
- seguido de
- en una segunda etapa de reacción opcional (II), la hidrólisis parcial de las funcionalidades del anhídrido presentes en el copolímero obtenido de (I) y/o la saponificación parcial de las funcionalidades del éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido de (I), con la condición de que más del 90 % de las funcionalidades del anhídrido y del éster de ácido carboxílico presentes de la etapa de reacción se mantengan intactas después de la etapa de reacción (II),
- como inhibidores de la corrosión en combustibles que tienen un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de cinc de al menos 0,1 ppm en peso.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o el cinc se seleccionan del grupo que consiste en sodio, cinc, magnesio y calcio.
3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (A) se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, metiléster del ácido acrílico, etiléster del ácido acrílico, butiléster del ácido acrílico, metiléster del ácido metacrílico y anhídrido del ácido maleico, preferentemente anhídrido del ácido maleico.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (B) es una  $\alpha$ -olefina que tiene al menos 14 hasta inclusive 26 átomos de carbono.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la olefina (C) es un polímero que tiene más de 30 átomos de carbono de propeno, 1-buteno, 2-buteno o iso-buteno o mezclas de olefinas que los contienen, preferentemente de iso-buteno o mezclas de olefina que los contienen, con un peso molecular promedio Mw en el intervalo de 500 a 5000 g/mol.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la mezcla de sustancias de

las olefinas (B) y (C) promediada a sus cantidades molares tiene al menos 12 átomos de carbono.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (D) se selecciona del grupo que consiste en (Da), (Db), (Dc), (De) y (Df).
- 5 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación molar de (A) / ((B) y (C)) (en total) es de 10:1 a 1:10.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la relación molar del monómero (B) respecto del monómero (C) es de 1:0,05 a 10.
- 10 10. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** la proporción de uno o más de los monómeros (D), con respecto a la cantidad de los monómeros (A), (B) y opcionalmente (C) (en total) es del 5 al 200 % en moles.
11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como componente (A) se usa anhídrido del ácido maleico y la etapa de reacción opcional (II) no se lleva a cabo.
- 15 12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** como componente (A) se usa anhídrido del ácido maleico y más del 90 % y hasta el 99,9 % de las funcionalidades del anhídrido se mantienen intactas en la etapa de reacción (II).
13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la inhibición de la corrosión de las superficies de hierro, superficies de acero y/o superficies de metales no ferrosos.
14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para la inhibición de la corrosión del cobre y de aleaciones que contienen cobre.
- 20 15. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el combustible es un combustible diésel o gasolina.

Figura 1a

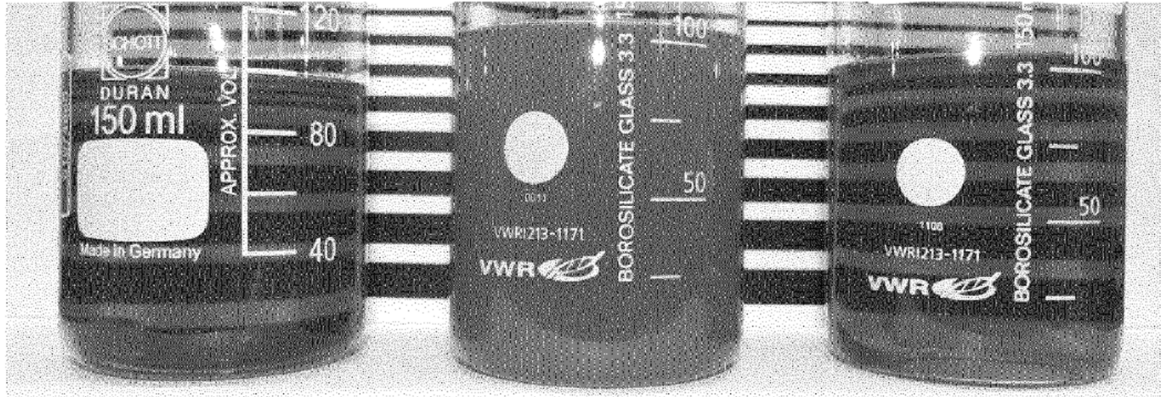


Figura 1b

