

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 756 578**

51 Int. Cl.:

C10M 145/12	(2006.01)	C10L 10/18	(2006.01)
C10M 145/16	(2006.01)	C10L 10/06	(2006.01)
C10L 1/14	(2006.01)		
C10L 1/16	(2006.01)		
C10L 1/196	(2006.01)		
C10L 10/04	(2006.01)		
C10M 159/00	(2006.01)		
C10M 171/00	(2006.01)		
C10L 1/197	(2006.01)		
C10L 1/236	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2015 PCT/EP2015/051752**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15114029**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2015 E 15703029 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3099768**

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

30 Prioridad:

29.01.2014 EP 14152991
04.12.2014 WO PCT/EP2014/076622
16.12.2014 EP 14198266

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MEZGER, JOCHEN;
PERETOLCHIN, MAXIM;
FLORES-FIGUEROA, AARON;
HANSCH, MARKUS;
GARCIA CASTRO, IVETTE y
MUEHLBACH, KLAUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 756 578 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 corrosión para combustibles

La presente invención se refiere a novedosas aplicaciones de inhibidores de corrosión en combustibles diésel o gasolina.

5 Los inhibidores de corrosión son aditivos populares en combustibles y lubricantes, que frecuentemente se basan en estructuras que tienen grupos ácido, por ejemplo dímeros de ácidos grasos.

Es desventajoso en estos inhibidores de corrosión que en particular en presencia de iones calcio tienden a la precipitación y por ello se reduce su efecto inhibidor de la corrosión. Los depósitos formados por estas precipitaciones pueden además perjudicar el modo de operación de motores, componentes de motor o partes del sistema de combustible, en particular del sistema de inyección, en especial las bombas o boquillas de inyección.

10 Al respecto, se entiende por el "sistema de inyección" como la parte del sistema de combustible en automotores desde la bomba de combustible hasta la salida del inyector, inclusive. Como "sistema de combustible" se entienden al respecto los componentes de automotores que están en contacto con el respectivo combustible, preferiblemente la zona desde el tanque hasta la salida del inyector, inclusive.

15 Representa una forma de realización de la presente invención, que los compuestos de acuerdo con la invención actúan contra las deposiciones, no sólo en el sistema de inyección, sino también en el resto del sistema de combustible, aquí en particular contra las deposiciones en los filtros y bombas de combustible.

Existió por ello el objetivo de poner a disposición inhibidores de corrosión, que muestren una elevada compatibilidad frente a los iones calcio y al respecto retengan su acción como inhibidor de la corrosión.

20 El objetivo se logra mediante el uso de acuerdo con las reivindicaciones.

El documento US 3382056 enseña el uso de copolímeros de bajo peso molecular que contienen en forma de copolímeros olefinas y ácido succínico y sus derivados, como aditivos contra el óxido en composiciones combustibles refinadas.

25 El documento JP 55-085679 enseña el uso de copolímeros abiertos mediante hidrólisis, de peso molar Mw de 2.000 a 30.000 de α -olefinas con 20 a 60 átomos de carbono y anhídrido maleico, como inhibidores de óxido solubles en aceite, en aceite mineral o lubricantes.

A partir de los documentos US 5080686 y EP 299120 se sabe que los ácidos alquil- y alqueni succínico y sus derivados, así como copolímeros que contienen en forma de copolímeros olefinas y ácido succínico y sus derivados, actúan como inhibidores de corrosión en sistemas de combustible oxigenados.

30 De ninguno de estos documentos se desprende que los inhibidores de la corrosión de acuerdo con la invención exhiban una elevada compatibilidad frente a los iones calcio.

35 El documento EP 307815 describe combustibles que tienen copolímeros, entre otros de olefinas con 2 a 40 átomos de C y/o cicloolefinas con 3 a 10 átomos de C con anhídrido maleico, en los que los grupos carboxilo de los copolímeros reaccionaron parcial o completamente con metales alcalinos o alcalinotérreos, con formación de sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas y el resto de los grupos carboxilo reaccionaron hasta grupos éster y/o amida.

Es una desventaja que los copolímeros de acuerdo con el documento EP 307815 están presentes como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, y con ello introducen otros metales en el combustible.

De acuerdo con ello, es objetivo de la invención el uso de copolímeros, obtenibles mediante

- en una primera etapa (I) de reacción, copolimerización de

40 (A) por lo menos un ácido mono o dicarboxílico con insaturación etilénica o sus derivados, elegidos de entre el grupo consistente en

- anhídridos en forma de monómeros o polímeros,

- mono- o dialquilesteres, así como

- ésteres mixtos,

45 (B) por lo menos una α -olefina con desde por lo menos 16 hasta 26 átomos de carbono inclusive,

(C) opcionalmente por lo menos otra olefina alifática o cicloalifática que exhibe por lo menos 4 átomos de carbono, que es diferente a (B) y

(D) opcionalmente uno o varios otros monómeros copolimerizables, que son diferentes de los monómeros (A), (B) y (C), elegidos de entre el grupo consistente en

5 (Da) vinilésteres,

(Db) viniléteres,

(Dc) ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que exhiben por lo menos 5 átomos de carbono,

(Dd) alilalcoholes o sus éteres,

10 (De) compuestos de N-vinilo, elegidos de entre el grupo consistente en compuestos de vinilo de heterociclos que exhiben por lo menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinillactamas,

(Df) compuestos aromáticos con insaturación etilénica

(Dg) nitrilos con insaturación etilénica α,β ,

(Dh) (met)acrilamidas y

(Di) alilaminas,

15 seguida de

- en una segunda opcional etapa (II) de reacción, hidrólisis parcial o completa de funcionalidades anhídrido o éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido a partir de (I), para obtener un copolímero con un peso molecular ponderado medio Mw (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar) de 1,5 a 4 kDa, en la que la segunda etapa de reacción transcurre entonces al menos cuando el copolímero obtenido de la etapa (I) de reacción no contiene

20 funcionalidades ácido carboxílico libres,

como inhibidores de corrosión para combustibles diésel o gasolina, que exhiben un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc de por lo menos 0,1 ppm en peso.

25 Los copolímeros descritos muestran una ventaja particular para combustibles diésel o gasolina, que exhiben un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc de por lo menos 0,1 ppm en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 0,2 ppm en peso y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 0,3 ppm en peso y en particular por lo menos 0,5 ppm en peso. Es imaginable también un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc de por lo menos 1 ppm en peso, preferiblemente por lo menos 2 y de modo particular preferiblemente por lo menos 3 ppm en peso.

30 Representa una ventaja de los copolímeros descritos, que muestran su efecto inhibidor de la corrosión también en presencia de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc, preferiblemente también en presencia de metales alcalinotérreos. El contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos en combustibles surge por ejemplo por mezcla con lubricantes que contienen metales alcalinos y/o alcalinotérreos, por ejemplo en la bomba de combustible. Además, los metales alcalinos y/o alcalinotérreos pueden provenir también de aditivos de

35 combustibles no o insuficientemente desmineralizados, por ejemplo aceites de soporte. Por la introducción de metales alcalinos y/o alcalinotérreos en los combustibles, pueden ocasionarse las desventajas mencionadas. Una fuente de zinc son por ejemplo aditivos contra el desgaste.

Como metales alcalinos se mencionan en particular sodio y potasio, en particular sodio.

Como metales alcalinotérreos se mencionan en particular magnesio y calcio, en particular calcio.

40 Además, se enfatiza zinc.

Con particular ventaja, los copolímeros descritos son aún activos también en presencia de calcio y no muestran precipitaciones.

Las cantidades indicadas de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc se refieren al respecto en cada caso a especies de metales individuales.

45 Descripción del copolímero

El monómero (A) es por lo menos ácido mono o dicarboxílico con una, preferiblemente una a tres, de modo particular preferiblemente una o dos y de modo muy particular preferiblemente con exactamente una insaturación etilénica, preferiblemente insaturación etilénica α,β o sus derivados, preferiblemente un ácido dicarboxílico o sus derivados.

5 Al respecto, entre los derivados se entienden

- los anhídridos en cuestión en forma monomérica o también polimérica,

- mono- o dialquilésteres, preferiblemente mono- o dialquil- C_1-C_4 -ésteres, de modo particular preferiblemente mono- o dimetilésteres o los correspondientes mono- o dietilésteres, así como

10 - ésteres mixtos, preferiblemente ésteres mixtos con diferentes componentes alquilo C_1-C_4 , de modo particular preferiblemente metiletilésteres mixtos.

Preferiblemente los derivados son anhídridos en forma monomérica o dialquilo- C_1-C_4 -ésteres, de modo particular preferiblemente se trata de anhídridos en forma monomérica.

En el marco de este documento, se entiende por alquilo C_1-C_4 , metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y tert-butilo, preferiblemente metilo y etilo, de modo particular preferiblemente metilo.

15 Los ácido mono o dicarboxílicos con insaturación etilénica α,β son aquellos ácidos mono o dicarboxílicos o sus derivados, en los cuales el grupo carboxilo, o en el caso de ácidos dicarboxílicos por lo menos un grupo carboxilo, preferiblemente ambos grupos carboxilo, están conjugados con el enlace doble de la insaturación etilénica.

20 Son ejemplos de ácidos mono o dicarboxílicos con insaturación etilénica, que no tienen insaturación etilénica α,β , anhídrido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico, anhídrido exo-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico y anhídrido cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico.

Son ejemplos de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica α,β , ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crótónico y ácido etilacrílico, preferiblemente ácido acrílico y ácido metacrílico, denominados en este documento brevemente como ácido (met)acrílico, y de modo particular preferiblemente ácido acrílico.

25 Los derivados preferidos de modo particular de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica α,β son metilésteres de ácido acrílico, etilésteres de ácido acrílico, n-butilésteres de ácido acrílico y metilésteres de ácido metacrílico.

30 Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos el ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico (ácido 2-metilenbutanodioico), ácido citracónico (ácido 2-metilmaleico), ácido glutacónico (ácido pent-2-en-1,5-dicarboxílico), ácido 2,3-dimetilmaleico, ácido 2-metilfumárico, ácido 2,3-dimetil fumárico, ácido metilenmalónico y ácido tetrahidroftálico, preferiblemente es ácido maleico y ácido fumárico y de modo particular preferiblemente es ácido maleico y sus derivados.

En particular el monómero (A) es anhídrido maleico.

35 El monómero (B) es por lo menos una, preferiblemente una a cuatro, de modo particular preferiblemente una a tres, de modo muy particular preferiblemente uno o dos y en particular exactamente una α -olefina con de por lo menos 16 y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 18 átomos de carbono. Además, las α -olefinas (B) exhiben hasta inclusive 26 y de modo muy particular preferiblemente hasta inclusive 24 átomos de carbono.

40 Preferiblemente, las α -olefinas son 1-alquenos lineales o ramificados, preferiblemente lineales. Son ejemplos de ello 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1- octadeceno, 1-nonoddeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-hexacoseno, de los que se prefieren 1- octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno y 1-tetracoseno, así como sus mezclas.

Otros ejemplos de α -olefinas (B) son aquellas olefinas, en las cuales se trata de oligómeros o polímeros de olefinas C_2 a C_{12} , preferiblemente de olefinas C_3 a C_{10} , de modo particular preferiblemente de olefinas C_4 a C_6 . Son ejemplos de ello eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, isómeros de penteno así como isómeros de hexeno, se prefieren eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno e iso-buteno.

45 Especialmente como α -olefinas (B) se mencionan oligómeros y polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, así como sus mezclas, en particular 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.

Adicionalmente a la olefina (B) opcionalmente puede estar copolimerizada en el copolímero de acuerdo con la

invención una, preferiblemente una a cuatro, de modo particular preferiblemente una a tres, de modo muy particular preferiblemente una o dos y en particular exactamente una otra olefina (C) alifática o cicloalifática, que es diferente a (B), que exhibe por lo menos 4 átomos de carbono.

5 Las olefinas (C) pueden ser olefinas con enlaces dobles (α -)terminales o aquellas con enlace doble no terminal, preferiblemente con enlace doble α . Preferiblemente la olefina (C) es una olefina con 4 a menos de 12 o más de 30 átomos de carbono. En tanto la olefina (C) sea una olefina con 12 a 30 átomos de carbono, entonces ésta olefina (C) no exhibe ningún enlace doble α -terminal.

10 Son ejemplos de olefinas (C) alifáticas 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.

Son ejemplos de olefinas (C) cicloalifáticas ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclodeceno, ciclododeceno, α - o β -pineno y sus mezclas, limoneno y norborneno.

15 Otros ejemplos de olefinas (C) son polímeros que exhiben más de 30 átomos de carbono de propeno, 1-buteno, 2-buteno o iso-buteno o aquellas mezclas de olefinas que los contienen, preferiblemente de iso-buteno o aquellas mezclas de olefinas que lo contienen, de modo particular preferiblemente con un peso molecular ponderado medio Mw en el intervalo de 500 a 5.000 g/mol, preferiblemente 650 a 3.000, de modo particular preferiblemente 800 a 1.500 g/mol.

20 Preferiblemente los oligómeros o polímeros que contienen iso-buteno en forma de copolímero exhiben un elevado contenido de enlaces dobles etilénicos dispuestos de modo terminal (enlaces dobles α), por ejemplo al menos 50 % molar, preferiblemente al menos 60 % molar, de modo particular preferiblemente al menos 70 % molar y de modo muy particular preferiblemente al menos 80 % molar.

25 Para la preparación de tales oligómeros o polímeros que contienen iso-buteno en forma de copolímero, son adecuadas como fuentes de isobuteno, tanto el isobuteno puro, como también corrientes de hidrocarburos C₄ que contienen isobuteno, por ejemplo refinados C₄, en particular "refinado 1", cortes C₄ de la deshidrogenación de isobutano, cortes C₄ de craqueo al vapor y de craqueo por FCC (craqueo catalizado en fluido), en tanto estén ampliamente libres del 1,3-butadieno allí contenido. Una corriente de hidrocarburos C₄ de una unidad de refinería por FCC es conocida también como corriente "b/b". Otras corrientes de hidrocarburos C₄ adecuadas que contienen isobuteno son por ejemplo la corriente de producto de una cooxidación de propileno-isobutano o la corriente de productos de una unidad de metátesis, que es usada por regla general después de la purificación y/o concentración

30 corrientes. Las corrientes de hidrocarburos C₄ adecuadas contienen por regla general menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 200 ppm, de butadieno. La presencia de 1-buteno así como de cis- y trans-2-buteno es ampliamente no crítica. Normalmente la concentración de isobuteno en las mencionadas corrientes de hidrocarburos C₄ está en el intervalo de 40 a 60 % en peso. De este modo, por regla general, el refinado 1 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

35 trans-2-buteno así como 2 a 35 % en peso de butanos; en el procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención, los butenos no ramificados en el refinado 1 se comportan por regla general de modo prácticamente inerte y sólo forma polímero el isobuteno.

40 En una forma preferida de realización, como fuente de monómeros para la polimerización, se usa una corriente técnica de hidrocarburos C₄ con un contenido de isobuteno de 1 a 100 % en peso, en particular de 1 a 99 % en peso, sobre todo de 1 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente de 30 a 60 % en peso, en particular una corriente de refinado 1, una corriente b/b de una unidad de refinería FCC, una corriente de producto de una cooxidación de propileno-isobutano o una corriente de producto de una unidad de metátesis.

45 En particular por uso de una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno, se ha probado el uso de agua como único u otro iniciador, sobre todo cuando se realiza la polimerización a temperaturas de -20°C a +30°C, en particular de 0°C a +20°C. A temperaturas de -20°C a +30°C, en particular de 0°C a +20°C, por uso de una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno puede sin embargo renunciarse al uso de un iniciador.

50 La mencionada mezcla de monómeros que tienen isobuteno puede contener pequeñas cantidades de contaminantes como agua, ácido carboxílicos o ácidos minerales, sin que ocurran pérdidas críticas de rendimiento o de selectividad. Es conveniente evitar un enriquecimiento en estos contaminantes, eliminando tales sustancias dañinas de la mezcla de monómeros que tiene isobuteno, por ejemplo mediante adsorción sobre adsorbentes sólidos como carbones activados, tamices moleculares o intercambiadores iónicos.

Aunque es menos preferido, pueden reaccionar también mezclas de monómeros de isobuteno o de la mezcla de hidrocarburos que tiene isobuteno, con monómeros con insaturación olefinica, que pueden formar copolímeros con isobuteno. En tanto las mezclas de monómeros de isobutenos debieran formar copolímeros con comonómeros

adecuados, la mezcla de monómeros contiene preferiblemente al menos 5 % en peso, de modo particular preferiblemente al menos 10 % en peso y en particular al menos 20 % en peso isobuteno, y preferiblemente máximo 95 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 90 % en peso y en particular máximo un 80 % en peso de comonómeros.

- 5 En una forma preferida de realización, la mezcla de sustancias de las olefinas (B) y opcionalmente (C), tomando el promedio sobre sus cantidades de sustancia, exhibe por lo menos 12 átomos de carbono, preferiblemente por lo menos 14, de modo particular preferiblemente por lo menos 16 y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 17 átomos de carbono.

10 De este modo, por ejemplo una mezcla 2:3 de docoseno y tetradeceno exhibe un valor promedio para los átomos de carbono de $0,4 \times 22 + 0,6 \times 14 = 17,2$.

El límite superior es menos relevante y es por regla general no mayor a 60 átomos de carbono, preferiblemente no mayor 55, de modo particular preferiblemente no mayor a 50, de modo muy particular preferiblemente no mayor a 45 y en particular no mayor a 40 átomos de carbono.

- 15 El monómero (D) opcional es por lo menos un monómero, preferiblemente uno a tres, de modo particular preferiblemente uno o dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un monómero elegido de entre el grupo consistente en

(Da) vinilésteres,

(Db) viniléteres,

(Dc) ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes, que exhiben por lo menos 5 átomos de carbono,

- 20 (Dd) alilalcoholes o sus éteres,

(De) compuestos de N-vinilo elegidos de entre el grupo consistente en compuestos de vinilo de heterociclos que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinillactamas,

(Df) compuestos aromáticos con insaturación etilénica y

(Dg) nitrilos con insaturación etilénica α,β

- 25 (Dh) (met)acrilamidas y

(Di) alilaminas.

30 Son ejemplos de vinilésteres (Da) los vinilésteres de ácidos carboxílicos C_2 a C_{12} , preferiblemente vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato, vinilpentanoato, vinilhexanoato, viniloctanoato, vinil-2-etilhexanoato, vinildecanoato, así como vinilésteres de los ácidos versáticos 5 a 10, preferiblemente vinilésteres de 2,2-dimetilpropiónico (ácido piválico, ácido 5 versático), ácido 2,2-dimetilbutírico (ácido neoheptanoico, ácido 6 versático), ácido 2,2-dimetilpentanoico (neohexanoico, ácido 7 versático), ácido 2,2-dimetilhexanoico (ácido neoheptanoico, ácido 8 versático), ácido 2,2-dimetilheptanoico (ácido neoheptanoico, ácido 9 versático) o ácido 2,2-dimetiloctanoico (ácido neodecanoico, ácido 10 versático).

35 Son ejemplos de viniléteres (Db) los viniléteres de alcoholes C_1 a C_{12} , preferiblemente viniléteres de metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (laurilalcohol) o 2-etilhexanol.

40 Los ésteres (Dc) de ácido (met)acrílico preferidos son los ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes C_5 a C_{12} , preferiblemente de n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (laurilalcohol), 2-etilhexanol o 2-propilheptanol. De modo particular se prefieren pentilésteres de ácido acrílico, 2-etilhexilésteres de ácido acrílico, 2-propilheptilésteres de ácido acrílico.

Son ejemplos de monómeros (Dd) los alilalcoholes y aliléteres de alcoholes C_2 a C_{12} , preferiblemente aliléteres de metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (laurilalcohol) o 2-etilhexanol.

45 Ejemplos de compuestos (De) de vinilo de heterociclos que tienen por lo menos un átomo de nitrógeno, son N-vinilpiridina, N-vinilimidazol y N-vinilmorfolina.

Los compuestos (De) preferidos son N-vinilamidas o N-vinillactamas:

ES 2 756 578 T3

Son ejemplos de N-vinilamidas o N-vinillactamas (De), N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Son ejemplos de compuestos (Df) aromáticos con insaturación etilénica, estireno y α -metilestireno.

Son ejemplos de nitrilos (Dg) con insaturación etilénica, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

- 5 Son ejemplos de (met)acrilamidas (Dh), acrilamida y metacrilamida.

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

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

- 10 La relación de incorporación de los monómeros (A) y (B) así como opcionalmente (C) así como opcionalmente (D) en el polímero obtenido a partir de la etapa (I) de reacción es por regla general como sigue:

La relación molar de (A) / ((B) y (C)) (en total) es por regla general de 10:1 a 1:10, preferiblemente 8:1 a 1:8, de modo particular preferiblemente 5:1 a 1:5, de modo muy particular preferiblemente 3:1 a 1:3, en particular 2:1 a 1:2 y en especial 1,5:1 a 1:1,5. Para el caso particular de anhídrido maleico como monómero (A) la relación molar de incorporación de anhídrido maleico a monómeros ((B) y (C)) (en total) es de aproximadamente 1:1.

- 15 La relación molar del monómero (B) obligado al monómero (C), en tanto este presente, es por regla general de 1:0,05 a 10, preferiblemente de 1:0,1 a 6, de modo particular preferiblemente de 1:0,2 a 4, de modo muy particular preferiblemente de 1:0,3 a 2,5 y en especial 1:0,5 a 1,5.

En una forma preferida de realización, adicionalmente al monómero (B) no está presente el monómero (C) opcional.

- 20 La fracción de uno o varios de los monómeros (D), en tanto estén presentes, referida a la cantidad de los monómeros (A), (B) así como opcionalmente (C) (en total) es por regla general 5 a 200 % molar, preferiblemente 10 a 150 % molar, de modo particular preferiblemente 15 a 100 % molar, de modo muy particular preferiblemente 20 a 50 % molar y en particular 0 a 25 % molar.

En una forma preferida de realización, no está presente ningún monómero (D).

- 25 En una segunda etapa (II) de reacción se hidrolizan y/o saponifican parcial o completamente las funcionalidades anhídrido o éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido de (I).

- 30 Preferiblemente se hidrolizan y/o saponifican 10 a 100% de las funcionalidades presentes anhídrido o éster de ácido carboxílico, preferiblemente por lo menos 20%, de modo particular preferiblemente por lo menos 30%, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 50% y en particular por lo menos 75% y en especial por lo menos 85%.

- 35 Para una hidrólisis se añade, referida a las funcionalidades anhídrido presentes, la cantidad de agua que corresponde al grado deseado de hidrólisis y se calienta el polímero obtenido de (I) en presencia del agua añadida. Para ello, por regla general es suficiente una temperatura de preferiblemente 20 a 150°C, preferiblemente 60 a 100°C. En caso de ser necesario, la reacción puede ser ejecutada bajo presión, para evitar el escape de agua. Bajo estas condiciones de reacción, por regla general reaccionan de manera selectiva las funcionalidades anhídrido en el copolímero, mientras las funcionalidades éster de ácido carboxílico eventualmente presentes en el copolímero no reaccionan o al menos lo hacen sólo en menor grado.

- 40 El copolímero obtenido de la etapa (II) de reacción exhibe por regla general un peso molecular ponderado medio M_w de 1,5 a 4 kDa (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

El promedio M_n aritmético de peso molecular es a lo sumo de 0,5 a 10 kDa, preferiblemente 0,6 a 5, de modo particular preferiblemente 0,7 a 4, de modo muy particular preferiblemente 0,8 a 3 y en particular 1 a 2 kDa (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

- 45 La polidispersidad es por regla general de 1 a 10, preferiblemente de 1,1 a 8, de modo particular preferiblemente de 1,2 a 7, de modo muy particular preferiblemente de 1,3 a 5 y en particular de 1,5 a 3.

El contenido de grupos ácido en el copolímero es preferiblemente de 1 a 8 mmol/g de copolímero, de modo particular preferiblemente de 2 a 7,5, de modo muy particular preferiblemente de 3 a 7 mmol/g de copolímero.

5 En una forma preferida de realización, los copolímeros contienen una elevada fracción de grupos ácido carboxílico adyacentes, lo cual es determinado mediante una medición de la adyacencia (en inglés *Adjacency*). Para ello se ajusta la temperatura de una muestra del copolímero, por una duración de 30 minutos a una temperatura de 290 °C, entre dos láminas de teflón y en una posición libre de burbujas se toma un espectro FTIR. De los espectros obtenidos, se sustrae el espectro IR del teflón, se determina el espesor de la capa y se determina el contenido de anhídrido cíclico.

En una forma preferida de realización, la adyacencia es por lo menos 10 %, preferiblemente por lo menos 15%, de modo particular preferiblemente por lo menos 20%, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 25% y en particular por lo menos 30%.

10 Uso

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

Al respecto, entre los metales no ferrosos se prefieren cobre y sus aleaciones.

De modo particular preferiblemente se inhibe la corrosión de superficies de acero.

15 Los copolímeros descritos son añadidos a combustibles con el contenido especificado anteriormente de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc, por regla general en cantidades de 1 a 60, preferiblemente 4 a 50 ppm en peso y de modo particular preferiblemente de 10 a 40 ppm en peso.

Frecuentemente, los copolímeros descritos son usados en forma de mezclas de aditivos para combustible, junto con aditivos comunes:

20 En el caso de combustibles diésel, estos son en primera línea aditivos de detergencia, aceites de soporte, mejoradores de flujo en frío, mejoradores de capacidad lubricante (*Lubricity Improver*), otros inhibidores de corrosión diferentes a los copolímeros descritos, desemulsificantes, agentes para eliminar la nubosidad, antiespumantes, mejoradores del número de cetano, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o solventes comunes.

25 En el caso de gasolinas, estos son sobre todo mejoradores de capacidad lubricante (modificador de fricción), otros inhibidores de corrosión diferentes a los copolímero descritos, desemulsificantes, agentes para eliminar la nubosidad, antiespumantes, mejoradores de combustión, antioxidantes o estabilizantes, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o solventes comunes.

Son ejemplos típicos de coaditivos adecuados los citados a continuación:

30 B1) Aditivos de detergencia

Preferiblemente los aditivos corrientes de detergencia son sustancias anfifílicas, que poseen por lo menos un radical hidrocarburo hidrófobo con un promedio (Mn) aritmético de peso molecular de 85 a 20.000 y por lo menos una agrupación polar, que es elegida de entre:

35 (Da) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

(Db) grupos nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo;

(Dc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

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

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

(Df) agrupaciones polioxi-alquileo C₂ a C₄, que están terminadas por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato;

(Dg) grupos éster de ácido carboxílico;

(Dh) agrupaciones derivadas de anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

45 (Di) agrupaciones generadas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El radical hidrocarburo hidrófobo de los aditivos de detergencia anteriores, que cuida de la suficiente solubilidad del combustible, tiene un promedio (M_n) aritmético de peso molecular de 85 a 20.000, preferiblemente de 113 a 10.000, de modo particular preferiblemente de 300 a 5.000, más preferiblemente de 300 a 3.000, aún más preferiblemente de 500 a 2.500 y en particular de 700 a 2.500, sobre todo de 800 a 1.500. Como radical hidrocarburo hidrófobo típico, en particular en asocio con el radical polar, entran en consideración en particular polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un promedio M_n aritmético de peso molecular de preferiblemente en cada caso 300 a 5.000, de modo particular preferiblemente 300 a 3.000, más preferiblemente 500 a 2.500, aun más preferiblemente 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500.

Como ejemplos de los anteriores grupos de aditivos de detergencia se mencionan los siguientes:

10 Son aditivos (Da) que contienen grupos mono o poliamino, preferiblemente polialqueno mono- o polialqueno poliaminas a base de polipropeno, o de polibuteno o poliisobuteno altamente reactivos (es decir con enlaces dobles predominantemente terminales) o convencionales (es decir con enlaces dobles predominantemente centrales) con $M_n = 300$ a 5000, de modo particular preferiblemente 500 a 2.500 y en particular 700 a 2.500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que pueden ser preparados a partir del poliisobuteno, que
15 puede contener hasta 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas como dimetil-aminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, son conocidos en particular del documento EP-A 244 616 . En la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles predominantemente centrales (usualmente en la posición β y γ), se ofrece la ruta de preparación mediante cloración y subsiguiente aminación o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono hasta dar el compuesto de carbonilo o carboxilo y subsiguiente aminación bajo condiciones reductoras (de hidrogenación). Para la aminación pueden usarse aquí aminas, como por ejemplo amoniaco, monoaminas o las poliaminas mencionadas anteriormente. En particular en el documento WO-A 94/24231 se describen los correspondientes aditivos a base de polipropeno.

25 Otros aditivos (Da) que contienen grupos monoamino particulares son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos, con un promedio P de grado de polimerización igual a 5 a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en particular en el documento WO-A 97/03946.

30 Otros aditivos particulares (Da) que tienen grupos monoamino son los compuestos obtenibles a partir de epóxidos de poliisobuteno, mediante reacción con aminas y subsiguiente deshidratación y reducción de los aminoalcoholes, como se describen en particular en el documento DE-A 196 20 262.

Los aditivos (Db) que tienen grupos nitro, dado el caso en combinación con grupos hidroxilo, son preferiblemente productos de reacción de poliisobutenos, del promedio P de grado de polimerización igual a 5 a 100 o 10 a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en particular en el documento WO-A96/03367 y en el documento WO-A 96/03479. Estos productos de reacción representan por regla
35 general mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α,β -dinitropoliisobuteno) y hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

Los aditivos (Dc) que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino son en particular productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles de poliisobuteno que exhibe preferiblemente enlaces dobles predominantemente terminales, con $M_n = 300$ a 5.000, con amoniaco, mono- o poliaminas, como
40 como se describen en particular en el documento EP-A 476 485.

Los aditivos (Dd) que contienen grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos son preferiblemente copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} con anhídrido maleico con una masa molar total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo han reaccionado parcial o totalmente hasta las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y un radical remanente de los grupos carboxilo ha reaccionado con alcoholes o aminas. Tales aditivos son
45 conocidos en particular a partir del documento EP-A 307 815. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el desgaste del asiento de las válvulas y pueden, como se describe en el documento WO-A 87/01126, ser usados de manera ventajosa en combinación con detergentes corrientes para combustibles, como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

Los aditivos (De) que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos son preferiblemente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de un alquiléster de ácido sulfosuccínico, como se describen en particular en el documento EP-A 639 632. Tales aditivos sirven principalmente para impedir el
50 desgaste del asiento de las válvulas y pueden ser usados de manera ventajosa en combinación con detergentes comunes para combustibles, como poli(iso)buten-aminas o polieteraminas.

Los aditivos (Df) que contienen agrupaciones polioxi-alquileo C_2 - C_4 son preferiblemente poliéteres o polieteraminas, que son obtenibles mediante reacción de alcanos C_2 a C_{60} , alcanodiolos C_6 a C_{30} , mono- o di-

alquil C₂ a C₃₀-aminas, alquil C₁ a C₃₀-ciclo-hexanoles o alquil C₁ a C₃₀-fenoles con 1 a 30 mol 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 polieteraminas, mediante subsiguiente aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos son descritos 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 poliéteres, tales productos satisfacen también propiedades de aceite de soporte. Son ejemplos típicos para

ellos tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

Los aditivos (Dg) que contienen agrupaciones éster de ácido carboxílico son preferiblemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles o polioles de cadena larga, en particular aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100 °C, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o -polioles son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de C. Los representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del iso-octanol, iso-nonanol, isodecanol y del iso-tridecanol. Tales productos satisfacen también propiedades de aceite de soporte.

Los aditivos (Dh) que contienen agrupaciones derivadas del anhídrido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido son preferiblemente derivados correspondientes de anhídrido succínico sustituido con alquilo o alqueno y en particular los correspondientes derivados de anhídrido poliisobutenil succínico, que son obtenibles mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = preferiblemente 300 a 5.000, de modo particular preferiblemente 300 a 3.000, más preferiblemente 500 a 2.500, aun más preferiblemente 700 a 2.500 y en particular 800 a 1.500, con anhídrido maleico por la ruta térmica en una reacción eno o mediante el poliisobuteno clorado. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son por ejemplo grupos ácido carboxílico, amidas de monoaminas, amidas de di- o poliaminas, que aparte de la función amida exhiben aún grupos amino libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una amido, carboximidias con monoaminas, carboximidias con di- o poliaminas, que aparte de la función imida exhiben aún grupos amino libres, o diimidias, que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Tales aditivos para combustibles son conocidos en general y son descritos por ejemplo en los documentos (1) y (2). Preferiblemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alqueno o derivados de ellos con aminas y de modo particular preferiblemente se trata de los productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o derivados de ellos con aminas. Con ello, son de particular interés los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminias) como en particular etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina, que exhiben una estructura de imida.

Los aditivos (Di) que contienen agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas, son preferiblemente productos de reacción de fenoles sustituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetil-aminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliisobutenilo pueden provenir de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con M_n = 300 a 5.000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" son descritas en particular en el documento EP-A 831 141.

Al combustible pueden añadirse uno o varios de los mencionados aditivos de detergencia, en tal cantidad que la tasa de dosificación de éstos aditivos de detergencia es preferiblemente 25 a 2.500 ppm en peso, en particular 75 a 1.500 ppm en peso, sobre todo 150 a 1.000 ppm en peso.

B2) Aceites de soporte

Los aceites de soporte usados pueden ser de naturaleza mineral o sintética. Los aceites de soporte minerales adecuados son fracciones que surgen en el procesamiento de petróleo, como base lubricante pesada o aceites básicos con viscosidades como por ejemplo de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxialcanoles. Así mismo es útil una fracción conocida como "hydrocrack oil" y que surge en la refinación de aceite mineral (corte de destilación al vacío con un punto de ebullición de aproximadamente 360 a 500 °C) obtenible de aceite mineral natural hidrogenado e isomerizado por vía catalítica a elevada presión, así como desparafinado. Así mismo son adecuadas mezclas mencionadas anteriormente de aceites minerales de soporte.

Son ejemplos de aceites de soporte sintéticos adecuados poliolefinas (polialfaolefinas o poliolefinas internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácidos carboxílicos con alcanoles de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas adecuadas los polimerizados de olefina con M_n = 400 a 1800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

5 Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados preferiblemente compuestos que contienen agrupaciones polioxilalquileno C₂ a C₄, que son obtenibles mediante reacción de alcanos C₂ a C₆₀, alcanodiolos C₆ a C₃₀, mono- o di- alquilaminas C₂ a C₃₀, alquil C₁ a C₃₀ ciclohexanos o alquil C₁ a C₃₀ fenoles con 1 a 30 mol de óxido de etileno y / u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en caso de las polieteraminas, mediante subsiguiente aminación reductora con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos son descritos en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y el documento US-A 4.877.416. Por ejemplo, como polieteraminas pueden usarse polióxido de alquilen C₂ a C₆ aminas o derivados funcionales de ellas. Son ejemplos típicos de ello tridecanol- o isotridecanolbutoxilatos, isononilfenolbutoxilatos así como poliisobutenolbutoxilatos y -propoxilatos así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

15 Son ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos con alcanos de cadena larga, en particular ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbóxicos con alcanos o polioles de cadena larga, como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbóxicos pueden usarse ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes o -polioles son adecuados sobre todo representantes de cadena larga con por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Los representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol y del iso-tridecanol, por ejemplo di-(n- isotridecil)ftalato.

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 el documento EP-A 548 617 se describen otros sistemas de aceite de soporte adecuados.

20 Son ejemplos de aceites de soporte sintéticos particularmente adecuados los poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, preferiblemente aproximadamente 5 a 30, de modo particular preferiblemente 10 a 30 y en particular 15 a 30 unidades de óxido de alquilen C₃ a C₆, por ejemplo unidades de óxido de propileno, de óxido de n-butileno y de óxido de isobutileno o mezclas de ellas, por molécula de alcohol. Son ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados los alcanos de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, en los que el radical alquilo de cadena larga representa en particular un radical alquilo C₆ a C₁₈ de cadena recta o ramificada. Como ejemplos particulares se mencionan tridecanol y nonilfenol. Los poliéteres iniciados con alcohol preferidos de modo particular son los productos de reacción (productos de polieterificación) de alcoholes C₆ a C₁₈ monovalentes alifáticos con óxidos de alquilen C₃ a C₆. Son ejemplos de alcoholes C₆-C₁₈ monovalentes alifáticos hexanol, heptanol, octanol, 2-etil-hexanol, nonilalcohol, decanol, 3-propilheptanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol y sus isómeros de constitución y de posición. Los alcoholes pueden ser usados tanto en forma de isómeros puros, como también en forma de mezclas técnicas. Un alcohol más preferido de modo particular es tridecanol. Son ejemplos de óxido de alquilen C₃ a C₆ óxido de propileno, como óxido de 1,2-propileno, óxido de butileno, como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno o tetrahidrofurano, óxido de pentileno y óxido de hexileno. De modo particular se prefieren bajo ellos los óxidos de alquilen C₃ a C₄, es decir óxido de propileno como óxido de 1,2-propileno y óxido de butileno como óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de isobutileno. En especial se usa óxido de butileno.

Otros aceites de soporte sintéticos adecuados son los alquilfenoles alcoxilados, como se describen en el documento DE-A 10 102 913.

40 Son aceites de soporte particulares los aceites de soporte sintéticos, en los que se prefieren de modo particular los poliéteres iniciados con alcohol descritos previamente.

El aceite de soporte o la mezcla de diferentes aceites de soporte es/son añadido(s) al combustible en una cantidad de preferiblemente 1 a 1.000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente de 10 a 500 ppm en peso y en particular de 20 a 100 ppm en peso.

B3) Mejoradores de fluidez en frío

45 En principio son mejoradores adecuados de fluidez en frío todos los compuestos orgánicos que están en capacidad de mejorar el comportamiento de fluidez en frío de combustibles de destilado medio o combustibles diésel. De modo conveniente tienen que exhibir una suficiente solubilidad en aceite. En particular entran en consideración para ello los mejoradores corrientes de fluidez en frío usados para destilados medios de origen fósil, por consiguiente para combustibles diésel minerales corrientes ("mejoradores de flujo de destilado medio", "MDFI"). Sin embargo pueden usarse también compuestos orgánicos, que en el uso en combustibles diésel corrientes exhiben parcialmente o predominantemente las propiedades de un aditivo de cera antidecantación ("WASA"). También pueden actuar parcial o predominantemente como formadores de núcleo. Sin embargo pueden usarse también mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como formadores de núcleo.

55 Normalmente el mejorador de fluidez en frío es elegido de entre:

(K1) copolímeros de una olefina C_2 a C_{40} con al menos otro monómero con insaturación etilénica;

(K2) polímero de peine;

(K3) polioxialquilenos;

(K4) compuestos polares de nitrógeno;

5 (K5) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónico o sus derivados; y

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

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

10 Son monómeros de olefinas C_2 a C_{40} adecuados para los copolímeros de las clases (K1) por ejemplo aquellos con 2 a 20, en particular 2 a 10 átomos de carbono así como con 1 a 3, preferiblemente con 1 o 2, en particular con un enlace doble carbono-carbono. En el último caso mencionado, el doble enlace carbono-carbono puede estar dispuesto tanto de modo terminal (α -olefina) como también internamente. Sin embargo, se prefieren α -olefinas, de modo particular preferiblemente α -olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y sobre todo etileno.

15 Para los copolímeros de la clase (K1), el al menos otro monómero con insaturación etilénica es elegido preferiblemente de entre ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

20 Si otras olefinas están formando copolímeros, estos tienen preferiblemente pesos moleculares más altos que el monómero base de olefina C_2 a C_{40} mencionado anteriormente. Si por ejemplo como monómero base de olefina se usa etileno o propeno, como otras olefinas son adecuadas en particular α -olefinas C_{10} a C_{40} . En la mayoría de los casos se forman entonces copolímeros de otras olefinas sólo cuando también se usan monómeros con funciones de éster de ácido carboxílico.

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

30 Son alqueniésteres de ácidos carboxílicos por ejemplo alquencil C_2 a C_{14} ésteres, por ejemplo los ésteres de vinilo y propenilo, de ácidos carboxílicos con 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Entre ellos se prefieren los vinilésteres. Entre los ácidos carboxílicos con radicales hidrocarburo ramificados se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α respecto al grupo carboxilo, en los que el átomo de carbono α es de modo particular preferiblemente terciario, es decir el ácido carboxílico es un denominado ácido neocarboxílico. Sin embargo, preferiblemente el radical hidrocarburo del ácido carboxílico es lineal.

35 Son ejemplos de alqueniésteres de ácidos carboxílicos, vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato, vinil-2-etilhexanoato, vinilésteres de ácido neopentanoico, vinilésteres de ácido hexanoico, vinilésteres de ácido neononanoico, vinilésteres de ácido neodecanoico y los correspondientes ésteres de propenilo, en los que se prefieren los vinilésteres. Un alqueniéster de ácido carboxílico preferido de modo particular es vinilacetato; los copolímeros típicos resultantes de ello del grupo (K1) son los copolímeros de vinilo acetato ("EVA") usados más frecuentemente.

40 Los copolímeros de etileno-vinilacetato que pueden ser usados de manera particularmente ventajosa y su preparación, son descritos en el documento WO 99/29748.

Como copolímeros de la clase (K1) son adecuados también aquellos que contienen copolimerizados dos o varios, diferente uno de otro, alqueniésteres de ácidos carboxílicos, en los que éstos se diferencian en la función alquencil y/o en el grupo ácido carboxílico. Así mismo son adecuados copolímeros que contienen copolimerizados, aparte del(los) alqueniésteres de ácido carboxílico, al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico.

45 Como copolímeros de la clase (K1) son adecuados también terpolímeros de una α -olefina C_2 a C_{40} , un alquil C_1 a C_{20} éster de un ácido monocarboxílico con insaturación etilénica, con 3 a 15 átomos de carbono y un alquencil C_2 a C_{14} éster de un ácido monocarboxílico saturado, con 2 a 21 átomos de carbono. Tales terpolímeros son descritos en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero típico así está constituido de etileno, 2-etilhexilésteres de ácido acrílico y vinilacetato.

5 El al menos uno o los otros monómeros con insaturación etilénica están copolimerizados en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad de preferiblemente 1 a 50 % en peso, en particular de 10 a 45 % en peso y sobre todo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad del copolímero. La fracción principal en masa de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (K1) proviene con ello por regla general de las olefinas a base de C₂ a C₄₀.

Los copolímeros de la clase (K1) exhiben preferiblemente un promedio M_n aritmético de peso molecular de 1.000 a 20.000, de modo particular preferiblemente de 1.000 a 10.000 y en particular de 1.000 a 8.000.

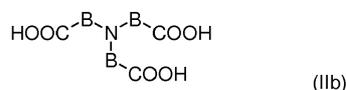
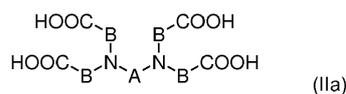
10 Los polímeros de peine típicos del componente (K2) son obtenibles por ejemplo mediante la copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero con insaturación etilénica, por ejemplo con una α-olefina o un éster insaturado como vinilacetato, y subsiguiente esterificación de la función anhídrido o ácido con un alcohol con al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros de peine adecuados son copolímeros de α-olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros adecuados de peine pueden ser también polifumaratos o polimaleinatos. Además, son polímeros adecuados de peine los homo y copolímeros de viniléteres. Los polímeros de peine adecuados como componentes de la clase (K2) son por ejemplo aquellos que son descritos en el documento WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". También son adecuadas mezclas de polímeros de peine.

20 Son polioxialquilenos adecuados como componentes de la clase (K3) por ejemplo polioxialquilenésteres, polioxialquilenéteres, polioxialquilenesteréteres mixtos y mezclas de ellos. Preferiblemente estos compuestos de polioxialquileno contienen al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileno con un promedio aritmético de peso molecular de hasta 5.000. Tales compuestos de polioxialquileno son descritos por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455. Los compuestos particulares de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un promedio aritmético de peso molecular de 100 a 5.000. Además, son adecuados mono- y -diésteres de polioxialquileno de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono como ácido esteárico o ácido behénico.

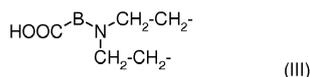
30 Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componentes de la clase (K4) pueden ser tanto iónicos como también de naturaleza no iónica y poseen preferiblemente al menos un, en particular al menos dos sustituyentes en forma de un átomo terciario de nitrógeno de la fórmula general >NR⁷, en la que R⁷ representa un radical hidrocarburo C₈ a C₄₀. Los sustituyentes de nitrógeno pueden estar presentes también cuaternizados, es decir en forma catiónica. Son ejemplos de tales compuestos de nitrógeno las sales de amonio y/o amidas, que son obtenibles mediante la reacción de al menos una amina sustituida con al menos un radical hidrocarburo, con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado de ellos. Preferiblemente, las aminas contienen al menos un radical alquilo C₈ a C₄₀ lineal. Para la preparación de los mencionados compuestos polares de nitrógeno, son aminas primarias adecuadas por ejemplo octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores, entre ellas son aminas secundarias adecuadas por ejemplo dioctadecilamina y metilbehenilamina. Para ello son adecuadas también mezclas de aminas, en particular mezclas de aminas accesibles a escala técnica como aminas grasas o aminas hidrogenadas de rosina líquida, como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, en el capítulo "Amines, aliphatic". Para la reacción son adecuados ácidos por ejemplo ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos sustituidos con radicales hidrocarburo de cadena larga.

45 En particular el componente de la clase (K4) es un producto oleosoluble de reacción de poli(ácidos carboxílicos C₂ a C₂₀) que exhiben por lo menos un grupo amino terciario, con aminas primarias o secundarias. los poli(ácidos carboxílicos C₂ a C₂₀) que exhiben por lo menos un grupo amino terciario que son base de este producto de reacción, contienen preferiblemente por lo menos 3 grupos carboxilo, en particular 3 a 12, sobre todo 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos exhiben preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, en particular son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están unidas de manera adecuada a los ácidos policarboxílicos, usualmente mediante uno o varios átomos de carbono y/o nitrógeno. Preferiblemente están unidas a átomos terciarios de nitrógeno, que en el caso de varios átomos de nitrógeno están unidas mediante cadenas de hidrocarburo.

55 Preferiblemente, el componente de la clase (K4) es un producto oleosoluble de reacción a base de poli(ácidos carboxílicos C₂ a C₂₀) que exhiben por lo menos un grupo amino terciario, de la fórmula general IIa o IIb



en los cuales la variable A representa un grupo alquileo C₂ a C₆ de cadena recta o ramificada o la agrupación de la fórmula III



5 y la variable B define un grupo alquileo C₁ a C₁₉. Los compuestos de las fórmulas generales IIa y IIb exhiben en particular las propiedades de un WASA.

10 Además, el producto oleosoluble preferido de reacción del componente (K4), en particular el de las fórmulas generales IIa o IIb, es una amida, una sal de amonio de amida o una sal de amonio, en la cual ninguno, uno o varios grupos ácido carboxílico están transformados en grupos amido.

15 Son grupos alquileo C₂ a C₆ de cadena recta 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. Preferiblemente la variable A comprende 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

Son grupos alquileo C₁ a C₁₉ de las variables B por ejemplo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, hexadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno y en particular metileno. Preferiblemente la variable B comprende 1 a 10, en particular 1 a 4 átomos de carbono.

20 Las aminas primarias y secundarias como asociados de reacción para los ácidos policarboxílicos para la formación del componente (K4), son usualmente monoaminas, en particular monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden ser elegidas de entre una multiplicidad de aminas, que portan radicales hidrocarburo dado el caso enlazados mutuamente.

25 Usualmente estas aminas que son la base de los productos oleosolubles de reacción de los componentes (K4), son aminas secundarias y exhiben la fórmula general HN(R⁸)₂, en la cual las dos variables R⁸ son, independientemente una de otra, en cada caso radicales alquilo C₁₀ a C₃₀ de cadena recta o ramificada, en particular radicales alquilo C₁₄ a C₂₄. Estos radicales alquilo de cadena larga son preferiblemente de cadena recta o sólo en bajo grado, ramificados. Por regla general, las mencionadas aminas secundarias se derivan, respecto a sus radicales alquilo de cadena larga, de ácidos grasos de origen natural o de sus derivados. Preferiblemente los dos radicales R⁸ son iguales.

35 Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas a los ácidos policarboxílicos por medio de estructuras amida o en forma de las sales de amonio, también puede estar presente sólo una parte como estructuras amida y otra parte como sales de amonio. Preferiblemente sólo pocos o ningún grupo ácido está presente en forma libre. Preferiblemente los productos oleosolubles de reacción del componente (K4) están presentes completamente en forma de las estructuras amida.

40 Son ejemplos típicos de tales componentes (K4) los productos de reacción del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminotetraacético o del ácido propileno-1,2-diaminotetra-acético con en cada caso 0,5 a 1,5 mol por grupo carboxilo, en particular 0,8 a 1,2 mol por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitinamina, amina grasa de dicoco, diestearilamina, dibehenilamina o en particular amina grasa de dirosina líquida. Un componente (K4) preferido de modo particular es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de amina de dirosina líquida hidrogenada.

45 Como otros ejemplos típicos del componente (K4) se mencionan 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 mol de amina grasa de dirosina líquida, en la que esta última puede estar hidrogenada o no hidrogenada, y el producto de reacción de 1 mol de una alqueniSPIRObis lactona con 2 mol de una dialquilamina, por ejemplo amina grasa de dirosina líquida y/o amina grasa de rosina líquida, en las que las dos últimas pueden estar hidrogenadas o no hidrogenadas.

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

5 Como mejoradores de fluidez en frío de los componentes de la clase (K5) son adecuados ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o sus derivados, por ejemplo las amidas oleosolubles de ácidos carboxílicos y los ésteres de ácidos carboxílicos de ácido orto-sulfobenzoico, en los cuales la función ácido sulfónico está presente como sulfonato con cationes amonio sustituidos con alquilo, como se describen en el documento EP-A 261 957.

10 Como mejoradores de fluidez en frío de los componentes de la clase (K6) son adecuados ésteres de ácido poli(met)acrílico, como homo- y también como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren los copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico diferentes uno de otro, que se diferencian respecto al alcohol condensado. Dado el caso el copolímero contiene copolimerizado aún otro monómero con insaturación olefínica, diferente de él. El promedio ponderado de peso molecular del polímero es preferiblemente 50.000 a 500.000. Un polímero preferido de modo particular es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes C₁₄ y C₁₅ saturados, en los que los grupos ácido están neutralizados con amina de rosina líquida hidrogenada. Por ejemplo en el documento WO 00/44857 se describen ésteres adecuados de ácido poli(met)acrílico.

20 Al combustible de destilado medio o combustible diésel se añade el mejorador de fluidez en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de fluidez en frío, en una cantidad total de preferiblemente 10 a 5.000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente de 20 a 2.000 ppm en peso, más preferiblemente 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.

B4) Mejorador de la capacidad lubricante

25 Los mejoradores adecuados de la capacidad lubricante (*Lubricity Improver* o *Friction Modifier*) se basan usualmente en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos típicos los ácidos grasos de aceite de rosina líquida, como se describe por ejemplo en el documento WO 98/004656, y glicerimonoleato. También son adecuados como tales mejoradores de capacidad lubricante, los productos de reacción de aceites naturales o sintéticos descritos en el documento US 6 743 266 B2, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas.

B5) Otros inhibidores de corrosión diferentes al copolímero descrito

30 Son inhibidores adecuados de corrosión por ejemplo ésteres de ácido succínico, sobre todo con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo ésteres de ácido oleico, ácidos grasos oligomerizados, aminas sustituidas con etanol y productos que son distribuidos bajo los nombres comerciales RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania), Irgacor® L12 (BASF SE) o HiTEC 536 (Ethyl Corporation).

B6) Desemulsificantes

35 Los desemulsificantes adecuados son por ejemplo las sales alcalinas o alcalinotérreas de sulfonatos de fenol y de naftaleno sustituidos con alquilo y las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos, además compuestos neutros como alcoholalcoxilatos, por ejemplo alcoholetoxilatos, fenolalcoxilatos, por ejemplo tert-butilfenoletoxilato o tert-pentilfenoletoxilato, ácidos grasos, alquifenoles, producto de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo también en forma de copolímeros de bloque de EO/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

B7) Agentes de eliminación de niebla

40 Son agentes de eliminación de niebla adecuados por ejemplo condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antiespumantes

45 Son antiespumantes adecuados por ejemplo polisiloxanos modificados con poliéter, como por ejemplo los productos obtenibles bajo los nombres comerciales TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhône Poulenc).

B9) Mejoradores del número de cetano

Los mejoradores adecuados del número de cetano son por ejemplo nitratos alifáticos como 2-etilhexilnitrato y ciclohexilnitrato así como peróxidos como di-tert-butilperóxido.

B10) Antioxidantes

Son antioxidantes adecuados por ejemplo fenoles sustituidos, como 2,6-di-tert.-butilfenol y 6-di-tert.-butil-3-metilfenol así como fenilendiaminas como N,N'-di-sec.-butil-p-fenilendiamina.

B11) Desactivadores de metales

- 5 Son desactivadores adecuados de metales por ejemplo derivados del ácido salicílico como N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

B12) Solventes

- 10 Son adecuados por ejemplo solventes orgánicos apolares como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "gasolina blanca" y productos que son distribuidos bajo los nombres comerciales SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), así como solventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes como 2-etilhexanol, decanol y isotridecanol. Tales solventes llegan en el combustible diésel, usualmente junto con los aditivos y coaditivos mencionados anteriormente, que debieran disolverlos o diluirlos para la mejor manipulación.

C) Combustibles

- 15 El uso de acuerdo con la invención se refiere a combustibles diésel y gasolinas.

Los combustibles de destilado medio como combustibles diésel o aceites de calentamiento son preferiblemente refinados de petróleo, que tienen usualmente un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos son usualmente destilados con un punto de 95% de hasta 360 °C o también por encima de ahí. Sin embargo estos pueden ser también denominados "diésel ultra bajo en azufre" o "*City diesel*", caracterizados por un punto de 95% de por ejemplo máximo 345 °C y un contenido máximo de azufre de 0,005 % en peso o por un punto de 95% de por ejemplo 285 °C y un contenido máximo de azufre de 0,001 % en peso. Aparte de los combustibles de destilado medio o combustibles diésel minerales obtenibles mediante refinación, son adecuados también aquellos que son obtenibles mediante gasificación de carbono o licuefacción de gas [combustibles "gas a líquido" (GTL)] o por licuefacción de biomasa [combustibles "biomasa a líquido" (BTL)]. Son adecuadas también mezclas de los combustibles de destilado medio o combustibles diésel mencionados anteriormente, con combustibles regenerativos, como biodiésel o bioetanol.

Las calidades de los aceites de calentamiento y combustibles diésel son establecidas en más detalle por ejemplo en DIN 51603 y EN 590 (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, p. 617 ss.).

- 30 El uso de acuerdo con la invención en combustibles de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, se refiere también a mezclas de aquellos destilados medios con aceites de biocombustión (biodiésel). Tales mezclas están comprendidas en el concepto "combustible de destilado medio". Son comunes en el mercado y contienen usualmente los aceites de biocombustión en cantidades secundarias, normalmente en cantidades de 1 a 30 % en peso en particular de 3 a 10 % en peso, referidas a la totalidad de la cantidad del destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite de biocombustión.

Los aceites de biocombustión se basan por regla general en ésteres de ácidos grasos, preferiblemente esencialmente en alquilésteres de ácidos grasos, que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Se entiende por alquilésteres usualmente ésteres de alquilo pequeño, en particular alquilésteres C₁ a C₄, que son obtenibles mediante transesterificación de los glicéridos que ocurren en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, por medio de alcoholes pequeños, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Los ésteres de alquilo pequeño típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que encuentran aplicación como aceite biocombustible o componentes de él, son por ejemplo metilésteres de girasol, metilésteres ésteres de aceite de palma ("PME"), metilésteres ésteres de aceite de soja ("SME") y en particular metilésteres de aceite de colza ("RME").

- 45 De modo particular preferiblemente, los combustibles de destilado medio o combustibles diésel son aquellos con un contenido bajo de azufre, es decir con un contenido de azufre inferior a 0,05 % en peso, preferiblemente de menos de 0,02 % en peso, en particular de menos de 0,005 % en peso y en especial de menos de 0,001 % en peso de azufre.

50 Como gasolinas entran en consideración todas las composiciones de gasolina comunes en el mercado. Como representantes típicos deberían mencionarse aquí el combustible base Eurosuper de acuerdo con EN 228 común en el mercado. Además, para la presente invención son posibles campos de uso también composiciones de gasolinas de la especificación de acuerdo con WO 00/47698.

Los siguientes ejemplos deberían ilustrar la presente invención, sin limitarla.

Ejemplos

Análisis por GPC

- 5 Cuando no se indique de otro modo, se midió el promedio M_w de masa y promedio aritmético M_n de peso molecular de los polímeros, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La separación por GPC ocurrió mediante dos columnas B PLge mixtas (Agilent) en tetrahidrofurano a 35 °C. La calibración ocurrió mediante un estándar de poliestireno de distribución estrecha (Compañía PSS, Alemania) con peso molecular de 162-50.400 Da. Como marcador se usó hexilbenceno para bajo peso molecular.

Ejemplos de preparación

10 Instructivo general de trabajo

- En un reactor con agitador de ancla se colocó la olefina o la mezcla de olefinas con o sin solvente (como polimerización en masa). Se calentó la mezcla bajo una corriente de nitrógeno y bajo agitación a la temperatura indicada. Para ello se añadió el iniciador por radicales indicado (opcionalmente diluido en el mismo solvente) y anhídrido maleico fundido (1 equivalente referido al monómero de olefina). Se agitó la carga de reacción a la misma temperatura por el tiempo indicado de reacción y entonces se enfrió. A continuación se añadió agua (cuando no se indique de otro modo 0,9 equivalentes referidos al anhídrido maleico) y se agitó a 95°C, 10-14 h o bajo presión a 110°C por 3 h.

Ejemplo 1 de síntesis

- 20 En un reactor de vidrio de 2 litros con agitador de ancla se colocaron una mezcla de olefinas C_{20} - C_{24} (363,2 g, promedio de masa molar 296 g/mol) y Solvesso 150 (231,5 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf). Se calentó la mezcla en la corriente de nitrógeno y bajo agitación a 160 °C. Para ello se añadieron en un periodo de 5 h una solución de di-tertbutilperóxido (29,6 g, compañía Akzo Nobel) en Solvesso 150 (260,5 g) y anhídrido maleico fundido (120,3 g). Se agitó la carga de reacción por 1 h a 160 °C y entonces se enfrió a 95 °C. A esta temperatura se añadió agua (19,9 g) en un periodo de 3 h y a continuación se agitó adicionalmente por 11 h.
- 25 La GPC (en THF) dio como resultado para el copolímero un $M_n = 1.210$ g/mol, $M_w = 2.330$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de 1,9.

Ejemplo 2 de síntesis

- 30 En un reactor metálico de 6 litros con agitador de ancla se colocaron una mezcla de olefinas C_{20} - C_{24} (1.743 g, promedio de masa molar 296 g/mol) y Solvesso 150 (1.297 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf). Se calentó la mezcla en la corriente de nitrógeno y bajo agitación a 150 °C. Para ello se añadieron en un periodo de 5 h una solución de di-tertbutilperóxido (118,4 g, compañía Akzo Nobel) en Solvesso 150 (1.041 g) y anhídrido maleico fundido (577 g). Se agitó la carga de reacción por 1 h a 150 °C y entonces se enfrió a 110 °C. A esta temperatura se añadió agua (95 g) bajo la presión formada y a continuación se agitó adicionalmente por 3 h.
- 35 La GPC (en THF) dio como resultado para el copolímero un $M_n = 1.420$ g/mol, $M_w = 2.500$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de 1,8.

Ejemplo 3 de síntesis

- 40 En un reactor metálico de 6 litros con agitador de ancla se colocaron una mezcla de olefinas C_{20} - C_{24} (1.743 g, promedio de masa molar 296 g/mol) y Solvesso 150 (1.297 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf). Se calentó la mezcla en la corriente de nitrógeno y bajo agitación a 150 °C. Para ello se añadieron en un periodo de 5 h una solución de di-tertbutilperóxido (23,7 g, compañía Akzo Nobel) en Solvesso 150 (912 g) y anhídrido maleico fundido (577 g). Se agitó la carga de reacción por 1 h a 150 °C y entonces se enfrió a 110 °C. A esta temperatura se añadió agua (95 g) bajo la presión formada y a continuación se agitó adicionalmente por 3 h.
- 45 La GPC (en THF) dio como resultado para el copolímero un $M_n = 1.500$ g/mol, $M_w = 3.200$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de 2,1.

Ejemplos de aplicación

De los anteriores ejemplos de síntesis, mediante mezcla con poliisobutenamina (masa molar 1.000), polipropilenglicol como aceite de soporte y solvente, y agentes de eliminación de niebla se prepararon las formulaciones de aditivo indicadas en la tabla 2 y se usaron en los ejemplos de aplicación (composiciones en partes en peso).

1) Prueba de compatibilidad con el calcio:

En el vaso de vidrio se calentaron a 70 °C 100 ml de aceite para motor (Shell Helix®, figura 1, vaso de vidrio del extremo izquierdo, con un contenido de Ca de 1.500 ppm, contenido de Mg 1.100 ppm y contenido de Zn 1.300 ppm) y a continuación se añadió 1 ml de inhibidor de corrosión. Si la solución estuviese aún clara, se añadió otro 1 ml de inhibidor. Cuando la solución se torna turbia, se califica la prueba como fallida (por ejemplo figura 1, vaso de vidrio de la derecha). La figura 1 muestra el aceite añadido con copolímero de acuerdo con el Ejemplo 1 de síntesis 1 (al 50 % en nafta solvente), que permanece claro en el centro. En el vaso de vidrio de la derecha se usó dímero de ácido graso (ácido oleico dimérico; CAS: 61788-89-4, al 20 % en nafta solvente). Se reconoce una turbidez claramente visible.

5

10 2) Prueba de corrosión de acero de acuerdo con ASTM D 665 B

a) Como combustible se usó gasolina corriente de 95 octanos E0 de la compañía Haltermann y se le añadió un paquete de aditivos de poliisobutenamina y aceite de soporte. Para la formulación se añadieron los inhibidores de corrosión indicados en la siguiente tabla y se sometieron a una prueba de corrosión de acuerdo con ASTM D 665 B.

15 Como comparación se usó dímero de ácido graso (ácido oleico dimérico; CAS: 61788-89-4 como inhibidor de corrosión, al 20% en nafta solvente).

	Inhibidor de corrosión	Contenido activo de inhibidor de corrosión [ppm]	Valoración de acuerdo con NACE
Valor base – Haltermann E0 (con aditivo)	-	-	D
Valor base – Haltermann E0 (con aditivo)	-	-	E
Formulación 1	Ácido graso dimérico	2	A
Formulación 2	Ejemplo 1 de síntesis	2,5	A
Formulación 3	Ejemplo 1 de síntesis	5	A

La valoración ocurrió de la siguiente manera:

- A 100% libre de oxidación
- B++ 0,1 % o menos de la totalidad de la superficie corroído
- B+ 0,1 % a 5% de la totalidad de la superficie corroído
- B 5 % a 25% de la totalidad de la superficie corroído
- C 25 % a 50% de la totalidad de la superficie corroído
- D 50 % a 75% de la totalidad de la superficie corroído
- E 75 % a 100% de la totalidad de la superficie corroído

20 b) Se ejecutó otro ensayo de manera análoga a a), aunque con una gasolina E0 KS-0001829 CEC DF-12-09.

Los resultados son como sigue:

	Inhibidor de corrosión	Contenido activo de inhibidor de corrosión [ppm]	Valoración de acuerdo con NACE
Valor base KS-0001829 (sin aditivo)	-	-	E

ES 2 756 578 T3

	Inhibidor de corrosión	Contenido activo de inhibidor de corrosión [ppm]	Valoración de acuerdo con NACE
Formulación 13	Ácido graso dimérico	2	A
Formulación 14	Ejemplo 2 de síntesis	2	A
Formulación 1	Ácido graso dimérico	2	A
Formulación 7	Ejemplo 3 de síntesis	2	B+
Formulación 11	Ácido graso dimérico	2	C

c) Se ejecutó otro ensayo de manera análoga a a), aunque con una gasolina KS-0001858 MIRO 95 OCTANE E10.

Los resultados son como sigue:

	Inhibidor de corrosión	Contenido activo de inhibidor de corrosión [ppm]	Valoración de acuerdo con NACE
Valor base KS-0001858 (sin aditivo)	-	-	E
Formulación 13	Ácido graso dimérico	2	B++
Formulación 14	Ejemplo 2 de síntesis	2	B+
Formulación 1	Ácido graso dimérico	2	A
Formulación 7	Ejemplo 3 de síntesis	2	A
Formulación 11	Ácido graso dimérico	2	B+

- 5 d) La prueba fue ejecutada de acuerdo con la norma ASTM D665 A (modificada) con agua destilada y ASTM D665 B (modificada) con agua artificial de mar en la mezcla con combustible base diésel de acuerdo con EN590 B7, sin aditivo de desempeño. Las modificaciones consistieron en que la temperatura fue de 60 °C y la duración de la prueba fue de 4 horas.

Adición	Valoración en la prueba ASTM D665A (con agua destilada)	Valoración en la prueba ASTM D665B (con agua artificial de mar)
Sin adición	B	E
140 mg/kg de muestra de acuerdo con el ejemplo 1 de preparación	A	B

10 3) Corrosión de cobre

a) En bencina

- 15 Se cortaron cuidadosamente cupones de cobre (dimensiones 49 x 25 x 1,5 mm, con perforación en el centro) con la máquina de corte con el cepillo de contacto que pasa, sin presión fija en ambos lados y en todos los bordes. Se frotaron bien varias veces los cupones cortados, con un paño limpio con xileno y acetona, al respecto se usaron guantes de caucho. En un frasco de vidrio de 250 ml con cierre de rosca se envasaron 200 ml de combustible. Se fijó el cupón con una cuerda y se incorporó colgante en el frasco de combustible. Para la fijación, las cuerdas

fueron aseguradas en la rosca.

5 El almacenamiento ocurrió a temperatura ambiente (23 °C). Una vez transcurrido el primer tiempo de almacenamiento (7 días) se tomó una muestra (20-30 ml), se cerró nuevamente el frasco de vidrio y se determinó el contenido de metal por medio de espectroscopía de absorción atómica. Continuó el almacenamiento. Después de varias tomas y descensos del nivel de líquido se cuidó de que el cupón de cobre estuviese totalmente recubierto de combustible.

En la tabla 1 se citan los resultados.

10 A partir de los resultados de la tabla 1 se reconoce que los compuestos de acuerdo con la invención usados en la misma dosificación muestran una menor tendencia a liberar cobre en combustibles a partir de superficies húmedas, frente al ácido graso dimérico usado como comparación.

Tabla 1

	Componente activo	Componente activo mg/kg	Combustible E0 de 2)(b)		Combustible E0 de 2)(b)		Combustible E10 de 2)(c)		Combustible E10 de 2)(c)	
			Duración [Días]	Contenido de cobre mg/kg	Duración [Días]	Contenido de cobre mg/kg	Duración [Días]	Contenido de cobre mg/kg	Duración [Días]	Contenido de cobre mg/kg
Sin aditivo	-	-	<0,1	<0,1	14	28	7	14	28	
Formulación 12	-	-	0,1	0,2			0,5	0,8		
Formulación 1	Acido graso dimérico	2	0,2	0,4			0,9	1,7	3	
Formulación 4	Ejemplo 2 de síntesis	2	0,1	0,2			0,8	1,4	2,5	
Formulación 5	Ejemplo 2 de síntesis	4	0,2	0,3			1	1,7	3	
Formulación 6	Ejemplo 2 de síntesis	8	0,3	0,5			1,2	1,8	3	
Formulación 7	Ejemplo 3 de síntesis	2	0,1	0,3			0,9	1,4	2,7	
Formulación 8	Ejemplo 3 de síntesis	4	0,2	0,4			1,1	1,7	3	
Formulación 9	Ejemplo 3 de síntesis	8	0,3	0,5			1	1,8	2,8	

Tabla 2

	Polisobutenamina	Aceite de soporte	Ácido graso dimérico	Ejemplo de síntesis 1 (50% en nafía solvente)	Ejemplo de síntesis 2 (40% en nafía solvente)	Ejemplo de síntesis 3 (40% en nafía solvente)	Solvente + agente de eliminación de niebla	Suma
Formulación 1	248	195	10				47	500
Formulación 2	248	195		5			47	495
Formulación 3	248	195		10			47	500
Formulación 4	248	195			5		47	495
Formulación 5	248	195			10		47	500
Formulación 6	248	195			20		47	510
Formulación 7	248	195				5	47	495
Formulación 8						10	47	500
Formulación 9						20	47	510
Formulación 10	248	195			30		47	520
Formulación 11	248	195	5				47	495
Formulación 12	248	195					47	490
Formulación 13	259	156	10				596	1.021
Formulación 14	259	156			5		596	1.016

b) En combustible diésel

Para el estudio del comportamiento de corrosión de la muestra del Ejemplo 1 de síntesis frente a metales no ferrosos se ejecutaron pruebas con alambres de zinc y cobre.

ES 2 756 578 T3

En cada caso se empaquetaron 80 ml de combustible Aral B7 EN590 en cuatro frascos, a dos de los cuales se añadieron 140 ppm de una muestra del Ejemplo 1 de síntesis. En cada caso en un frasco con o sin esta muestra se colocó alambre desengrasado de cobre, con una longitud de 20 cm y un diámetro de 1 mm. De manera análoga en cada caso en un frasco con o sin esta muestra se colocó alambre desengrasado de zinc, con una longitud de 20 cm y un diámetro de 1 mm.

Mediante espectroscopia de emisión atómica (ICP/OES) se determinó el contenido de cobre o de zinc del combustible original, así como después de 6 semanas de almacenamiento a 40 °C.

	Combustible (Inicio)	Combustible (sin adición, 6 semanas 40 °C)	Combustible (140 ppm de adición, 6 semanas 40 °C)
Contenido de Zn [mg/kg]	<1	<1	<1
Contenido de Cu [mg/kg]	<1	4	<1

Se ve que los compuestos de acuerdo con la invención tienen un efecto de inhibición de la corrosión sobre metales no ferrosos, en particular sobre cobre.

4) Prueba PFI de motores DC M111E

Se ejecutó una prueba de motores durante 60 horas de acuerdo con CEC F-020-98 con combustible MIRO de 95 octanos E10 y se determinaron las deposiciones sobre las válvulas de admisión (depósitos sobre válvulas internas, IVD) así como en la cámara de combustión (total de depósitos en la cámara, valores TCD).

Se tuvo como resultado en la forma de operar de preservación de limpieza, para el combustible con aditivo sin inhibidor de corrosión, un valor TCD de 4.122 mg, mientras para el combustible con aditivo con inhibidor de corrosión (formulación 10) un valor TCD de 3.940 mg.

Además, para el combustible sin aditivo se tuvo como resultado un valor IVD de 116mg/válvula y en el modo de operar de preservación de limpieza para el combustible con aditivo sin inhibidor de corrosión se obtuvo como resultado un valor IVD de 2 mg/válvula, mientras para el combustible con aditivo con inhibidor de corrosión (Formulación 10) se obtuvo un valor IVD de 1 mg/válvula.

5) Prueba de preservación de limpieza en el motor con inyección directa de bencina (DISI)

Se operó un motor DISI (ignición por chispa e inyección directa) disponible comercialmente (capacidad de cilindros de 1,6 litros) con una gasolina E10 de MIRO (7 % en volumen de componentes que tienen oxígeno) por 50 horas a un número de revoluciones de 4.000 rpm.

En el primer transcurso, el combustible no contenía aditivos. El valor FR osciló entre 0 y -1.

En el segundo transcurso, el combustible contenía 520 mg/kg de formulación 10. El valor FR osciló entre -2 y -3.

En ambos transcurros se determinó el valor FR. FR es un parámetro que es generado mediante el control del motor, de manera correspondiente con la inyección de combustible en la cámara de combustión. La formación de deposiciones es mostrada mediante un valor creciente de FR durante un transcurso. Cuanto más crezca, tanto más deposiciones se han formado. Si el valor FR permanece constante o disminuye, la boquilla de inyección permanece también limpia. En los dos transcurros el valor FR no crece, lo cual sugiere que el copolímero reivindicado no tiene influencia negativa en la limpieza del inyector.

REIVINDICACIONES

1. Uso de copolímeros, obtenibles mediante

- en una primera etapa (I) de reacción, copolimerización de

5 (A) por lo menos un ácido mono o dicarboxílico con insaturación etilénica o sus derivados, elegidos de entre el grupo consistente en

- anhídridos en forma de monómero o de polímero,

- mono- o dialquilésteres, así como

- ésteres mixtos,

(B) por lo menos una α -olefina con por lo menos de 16 hasta 26 átomos de carbono inclusive,

10 (C) opcionalmente por lo menos otra olefina alifática o cicloalifática, que exhibe por lo menos 4 átomos de carbono, que es diferente a (B) y

(D) opcionalmente uno o varios otros monómeros que pueden formar copolímeros, que son diferentes de los monómeros (A), (B) y (C), elegidos de entre el grupo consistente en

(Da) vinilésteres,

15 (Db) viniléteres,

(Dc) ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que exhiben por lo menos 5 átomos de carbono,

(Dd) alilalcoholes o sus éteres,

(De) compuestos de N-vinilo elegidos de entre el grupo consistente en compuestos de vinilo de heterociclos que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno, N-vinilamidas o N-vinillactamas,

20 (Df) compuestos aromáticos con insaturación etilénica

(Dg) nitrilos con insaturación etilénica α,β ,

(Dh) (met)acrilamidas y

(Di) alilaminas,

seguida de

25 - en una segunda etapa opcional de reacción (II), hidrólisis parcial o completa de funcionalidades anhídrido o éster de ácido carboxílico presentes en el copolímero obtenido de (I), obteniendo un copolímero con un peso molecular ponderado medio peso molecular ponderado medio Mw(determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar) de 1,5 a 4 kDa, en donde la segunda etapa de reacción es ejecutada al menos cuando el copolímero obtenido de la etapa (I) de reacción no contiene

30 funcionalidades ácido carboxílico libres,

como inhibidores de corrosión en combustibles diésel o gasolina, que presentan un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de zinc de por lo 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 zinc son elegidos de entre el grupo consistente en sodio, zinc, magnesio y calcio.

35 3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (A) es elegido de entre el grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, metilésteres de ácido acrílico, etilésteres de ácido acrílico, n-butilésteres de ácido acrílico y metilésteres de ácido metacrílico y anhídrido maleico.

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el monómero (A) es un ácido dicarboxílico o sus derivados, elegidos de entre el grupo consistente en

40 - anhídridos en forma de monómero o de polímero,

- mono- o dialquilésteres, así como

- ésteres mixtos.

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (B) es una α -olefina con por lo menos 18 a 26 átomos de carbono, inclusive.
- 5 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la olefina (C) es un polímero que exhibe más de 30 átomos de carbono, de propeno, 1-buteno, 2-buteno o iso-buteno o aquellas mezclas que contienen olefinas con un peso molecular ponderado medio Mw en el intervalo de 500 a 5.000 g/mol.
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la olefina (C) es un polímero que exhibe más de 30 átomos de carbono, de iso-buteno o aquellas mezclas que contienen olefina con un peso molecular ponderado medio Mw en el intervalo de 500 a 5.000 g/mol.
- 10 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**, sobre el promedio de sus cantidades de sustancia, la mezcla de sustancias de las olefinas (B) y (C) exhibe por lo menos 12 átomos de carbono.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (D) es elegido de entre el grupo consistente en (Da), (Db), (Dc), (De) y (Df).
- 15 10. 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.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** las relaciones molares del monómero (B) al monómero (C) son de 1:0,05 a 10.
- 20 12. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** las fracciones de uno o varios de los monómeros (D), referidas a las cantidades de los monómeros (A), (B) así como opcionalmente (C) (en total) es del 5 al 200 % molar.
13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, para la inhibición de la corrosión de superficies de hierro, de acero y/o de metal no ferroso.
- 25 14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para la inhibición de la corrosión de cobre y aleaciones que tienen cobre.

Figura 1

