

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 845**

51 Int. Cl.:

<b>C10L 1/16</b>	(2006.01)
<b>C10L 10/04</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/14</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/222</b>	(2006.01)
<b>C10N 20/04</b>	(2006.01)
<b>C10N 30/12</b>	(2006.01)
<b>C10N 30/00</b>	(2006.01)
<b>C10N 70/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2021** **E 21177666 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023** **EP 3940043**

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

30 Prioridad:

**14.07.2020 EP 20185696**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.04.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARCIA CASTRO, IVETTE;  
MEZGER, JOCHEN;  
PERETOLCHIN, MAXIM y  
FLORES-FIGUEROA, AARON**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 2 964 845 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 y lubricantes

5 La presente invención se refiere a nuevos usos de inhibidores de corrosión en combustibles y lubricantes.

Los inhibidores de la corrosión son aditivos comunes en combustibles y lubricantes, a menudo se basan en estructuras que contienen grupos ácidos, por ejemplo, ácidos grasos dímeros.

10 Una desventaja de estos inhibidores de la corrosión es que tienden a precipitar, en particular en presencia de iones metálicos, especialmente iones de calcio, y su efecto inhibitor de la corrosión se ve así reducido. Los depósitos formados por estos precipitados pueden además perjudicar el funcionamiento de los motores, los componentes del motor o las piezas del sistema de combustible, en particular el sistema de inyección, especialmente las bombas de inyección o los inyectores.

15 Se entiende por "sistema de inyección" la parte del sistema de combustible de los vehículos de motor que va desde la bomba de combustible hasta la salida del inyector inclusive. Por "sistema de combustible" se entienden los componentes de los vehículos de motor que están en contacto con el combustible correspondiente, preferentemente la zona que va desde el depósito hasta la salida del inyector, inclusive.

20 Una forma de realización de la presente invención consiste en que los compuestos según la invención actúan contra la corrosión no sólo en el sistema de inyección, sino también en el resto del sistema de combustible, aquí en particular contra la corrosión en los filtros y las bombas de combustible.

25 El documento WO 2015/113681 describe copolímeros de ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado o derivados del mismo y  $\alpha$ -olefinas con al menos 12 hasta 30 átomos de carbono inclusive, como aditivos en combustibles o lubricantes.

30 El documento WO 2015/114029 describe copolímeros de ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado o derivados de los mismos y  $\alpha$ -olefinas que tienen desde al menos 12 hasta 30 átomos de carbono inclusive, y opcionalmente otros monómeros como inhibidores de la corrosión en combustibles o lubricantes.

35 Una desventaja es que estos productos tienen una viscosidad elevada y son difíciles de disolver en combustibles y disolventes.

El documento WO 2018/007375 describe el uso de terpolímeros de olefina C20-C24, anhídrido maleico y acrilato de laurilo en combustibles para eliminar y/o prevenir depósitos en el sistema de combustible y/o el sistema de inyección de motores diésel y/o de gasolina de inyección directa.

40 Por lo tanto, el objetivo consistía en proporcionar inhibidores de la corrosión que mostraran una mayor compatibilidad frente a los iones de calcio y una buena compatibilidad y formulabilidad en paquetes de aditivos para combustibles, conservando al mismo tiempo su efecto como inhibidores de la corrosión.

El objetivo se consigue mediante el uso de copolímeros que se pueden obtener

- 45
- en una primera etapa de reacción (I) mediante copolimerización de
    1. (A) anhídrido maleico,
    2. (B) al menos una  $\alpha$ -olefina con un mínimo de 12 átomos de carbono y un máximo de 30 átomos de carbono inclusive,
    3. (C) opcionalmente, al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tenga al menos 4 átomos de carbono, distinta de (B), y
    4. (D) al menos un éster (met)acrílico de alcoholes que contengan al menos 5 átomos de carbono, seguido de
  - en una segunda etapa de reacción (II), mediante hidrólisis parcial o completa de las funcionalidades anhídrido contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I) y/o saponificación parcial de las funcionalidades éster de ácido carboxílico contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I), como inhibidores de corrosión en carburantes o lubricantes, preferentemente en carburantes, de manera particularmente preferente en carburantes que presenten un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de cinc de al menos 0,1 ppm en peso.
- 50
- 55

60 Los polímeros descritos presentan una ventaja particular en combustibles o lubricantes, especialmente en combustibles que tienen un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc de al menos 0,1 ppm en peso, de manera particularmente preferente de al menos 0,2 ppm en peso, de manera muy particularmente preferente de al menos 0,3 ppm en peso y especialmente de al menos 0,5 ppm en peso. Una ventaja de los polímeros descritos es que también muestran su efecto inhibitor de la corrosión en presencia de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc, preferentemente también en presencia de metales alcalinotérreos. El contenido de metales alcalinos y/o

65

alcalinotérreos en los combustibles se debe, por ejemplo, a la 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 proceder de aditivos de combustible que no han sido desalinizados o lo han sido insuficientemente, por ejemplo los aceites portadores. La introducción de metales alcalinos y/o alcalinotérreos en los combustibles puede provocar los inconvenientes antes mencionados. Una fuente de zinc, por ejemplo, son los aditivos antidesgaste.

Los metales alcalinos que deben mencionarse en particular son el sodio y el potasio, especialmente el sodio.

Los metales alcalinotérreos que deben mencionarse en particular son el magnesio y el calcio, especialmente el calcio.

Además, cabe destacar que el zinc

Con especial ventaja, los polímeros descritos siguen siendo activos en presencia de calcio y no muestran precipitación.

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

### A1) Formas de realización especiales

Formas de realización especiales de la invención son:

1. Uso de copolímeros que se pueden obtener

o en una primera etapa de reacción (I) mediante copolimerización de

1. (A) anhídrido maleico,

2. (B) al menos una  $\alpha$ -olefina con un mínimo de 12 átomos de carbono y un máximo de 30 átomos de carbono inclusive,

3. (C) opcionalmente, al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tenga al menos 4 átomos de carbono, distinta de (B), y

4. (D) al menos un éster (met)acrílico de alcoholes que presenten al menos 5 átomos de carbono, seguido de

o en una segunda etapa de reacción (II), mediante hidrólisis parcial o completa de las funcionalidades anhídrido contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I) y/o saponificación parcial de las funcionalidades éster de ácido carboxílico contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I), como inhibidores de corrosión en carburantes o lubricantes.

2. Uso según la forma de realización 1 como inhibidores de la corrosión en combustibles.

3. Uso según cualquiera de las formas de realización anteriores como inhibidores de corrosión en combustibles que presenten un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de zinc de al menos 0,1 ppm en peso.

4. Uso según cualquiera de las formas de realización anteriores, en el que el combustible se selecciona entre combustibles diésel, combustibles biodiésel, combustibles de gasolina y combustibles de gasolina que contienen alcanol.

5. Uso según cualquiera de las formas de realización, en el que el combustible es gasolina.

6. Uso según cualquiera de las formas de realización 1 a 3, en el que el combustible es un gasóleo.

### Descripción del copolímero

El monómero (A) es anhídrido maleico. El monómero (B) es al menos uno, preferentemente de uno a cuatro, de manera particularmente preferente de uno a tres, más preferentemente uno o dos y en especial exactamente una  $\alpha$ -olefina que tenga desde al menos 12 hasta 30 átomos de carbono inclusive. Las  $\alpha$ -olefinas (B) presentan preferentemente al menos 14, de manera particularmente preferente al menos 16 y muy de manera particularmente preferente al menos 18 átomos de carbono. Preferentemente, las  $\alpha$ -olefinas (B) presentan hasta 28 átomos de carbono inclusive más preferentemente hasta 26 átomos de carbono inclusive, y más preferentemente hasta 24 átomos de carbono inclusive.

Preferentemente, las  $\alpha$ -olefinas pueden ser lineales o ramificadas, preferentemente son 1-alquenos lineales.

Ejemplos de los mismos incluyen 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-icoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-hexacoseno, y se prefieren las mezclas de los mismos.

Otros ejemplos de  $\alpha$ -olefina (B) son las olefinas que son oligómeros o polímeros de olefinas  $C_2$  a  $C_{12}$ , preferentemente olefinas  $C_3$  a  $C_{10}$ , de manera particularmente preferente olefinas  $C_4$  a  $C_6$ . Ejemplos son eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, isómeros de penteno así como isómeros de hexeno, preferentes son eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno e iso-buteno.

Se mencionan específicamente como  $\alpha$ -olefinas (B) los oligómeros y polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno y sus mezclas, especialmente los 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.

5 Además de la olefina (B), al menos una, preferentemente de una a cuatro, de manera particularmente preferente de una a tres, más preferentemente una o dos, y en especial exactamente otra olefina alifática o cicloalifática (C) que tenga al menos 4 átomos de carbono, que sea distinta de (B), puede polimerizarse opcionalmente en el copolímero según la invención.

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

15 Ejemplos de olefinas alifáticas (C) 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 y mezclas de los mismos.

20 Ejemplos de olefinas cicloalifáticas (C) son el ciclopenteno, el ciclohexeno, el cicloocteno, el ciclodeceno, el dodeceno, el  $\alpha$ - o  $\beta$ -pineno y sus mezclas, el limoneno y el norborneno.

25 Otros ejemplos de olefinas (C) son polímeros de propeno, 1-buteno, 2-buteno o iso-buteno que contienen más de 30 átomos de carbono o mezclas de tales olefinas, preferentemente de iso-buteno o mezclas de tales olefinas, particularmente preferentes con un peso molecular medio  $M_w$  en el intervalo de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 650 a 3000, de manera particularmente preferente de 800 a 1500 g/mol.

30 Preferentemente, los oligómeros o polímeros que contienen isobuteno en forma polimerizada tienen un alto contenido de dobles enlaces etilénicos dispuestos en posición terminal (dobles enlaces  $\alpha$ -), por ejemplo al menos en 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de manera particularmente preferente al menos el 70 % en moles y muy de manera particularmente preferente al menos el 80 % en moles.

35 Para la preparación de oligómeros o polímeros de este tipo que contienen isobuteno en forma polimerizada, tanto el isobuteno puro como las corrientes de hidrocarburos C4 que contienen isobuteno, por ejemplo los refinados C4, son adecuados como fuentes de isobuteno, en particular, el "refinado 1", los cortes de C4 procedentes de la deshidrogenación del isobutano, los cortes de C4 procedentes de craqueadores de vapor y de craqueadores FCC (craqueo catalizado por fluidos), siempre que estén libres en gran medida del 1,3-butadieno que contienen. Una corriente de hidrocarburos C4 procedente de una unidad de refinería FCC también se conoce como corriente "b/b". Otras corrientes adecuadas de hidrocarburos C4 que contienen isobuteno son, por ejemplo, la corriente de producto de una cooxidación de propileno-isobutano o la corriente de producto de una unidad de metátesis, que suelen usarse tras la purificación y/o la concentración habituales. Las corrientes adecuadas de hidrocarburos C4 contienen normalmente menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm, de butadieno. La presencia de 1-buteno, así como de cis- y trans-2-buteno, es en gran medida acrítica. Normalmente, la concentración de isobuteno en las corrientes de hidrocarburos C4 mencionadas se sitúa entre el 40 y el 60 % en peso. Así, el refinado 1 consiste generalmente esencialmente en del 30 al 50 % en peso de isobuteno, del 10 al 50 % en peso de 1-buteno, del 10 al 40 % en peso de cis- y trans-2-buteno y del 2 al 35 % en peso de butanos; en el proceso de polimerización según la invención, los butenos no revelados en el refinado 1 se comportan generalmente de forma prácticamente inerte y sólo se polimeriza el isobuteno; en una forma de realización preferente, la fuente de monómero para la polimerización es una corriente de hidrocarburo C4 técnico con un contenido de isobuteno del 1 al 100 % en peso, en particular del 1 al 99 % en peso, en particular del 1 al 99 % en peso, especialmente del 1 al 90 % en peso, particularmente preferente del 30 al 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 propileno-isobutano o una corriente de producto de una unidad de metátesis.

50 En particular, cuando se usa una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno, el uso de agua como único iniciador o como iniciador adicional ha demostrado ser eficaz, especialmente cuando se polimeriza a temperaturas de -20 °C a +30 °C, particularmente de 0 °C a +20 °C. Sin embargo, a temperaturas de -20 °C a +30 °C, especialmente de 0 °C a +20 °C, puede omitirse el uso de una corriente de refinado 1 como fuente de isobuteno.

55 La citada mezcla de monómeros que contienen isobuteno puede contener pequeñas cantidades de contaminantes tales como agua, ácidos carboxílicos o ácidos minerales sin pérdidas críticas de rendimiento o selectividad. Es útil evitar la acumulación de estos contaminantes eliminándolos de la mezcla de monómeros que contiene isobuteno, por ejemplo mediante adsorción en adsorbentes sólidos tales como carbón activado, tamices moleculares o intercambiadores de iones.

60 Las mezclas de monómeros de isobuteno o de la mezcla de hidrocarburos que contienen isobuteno también se pueden hacer reaccionar con monómeros olefinicamente insaturados copolimerizables con isobuteno, aunque con menor preferencia. Si se van a copolimerizar mezclas monoméricas de isobuteno con comonómeros adecuados, la mezcla

monomérica contiene preferentemente al menos un 5 % en peso, más preferentemente al menos un 10 % en peso y en particular al menos un 20 % en peso de isobuteno, y preferentemente como máximo un 95 % en peso, más preferentemente como máximo un 90 % en peso y en particular como máximo un 80 % en peso de comonomeros.

5 En una forma de realización preferente, la mezcla de olefinas (B) y opcionalmente (C) tiene, promediada sobre sus cantidades molares, al menos 12 átomos de carbono, preferentemente al menos 14, de manera particularmente preferente al menos 16 y muy de manera particularmente preferente al menos 17 átomos de carbono.

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

15 El límite superior es menos relevante y no suele superar los 60 átomos de carbono, preferentemente no más de 55, más preferentemente no más de 50, mucho más preferentemente no más de 45 y en particular no más de 40 átomos de carbono.

El monómero (D) es al menos uno, preferentemente de uno a tres, más preferentemente uno o dos, y lo más preferente exactamente un éster de ácido (met)acrílico de alcoholes que tengan al menos 5 átomos de carbono.

20 Los ésteres (met)acrílicos (D) preferentes son ésteres (met)acrílicos de alcanos de  $C_5$  a  $C_{18}$ , preferentemente de n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), mezclas de isómeros de tridecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, mezclas de isómeros de heptadecanol, n-octadecanol, 2-etilhexanol o 2-propilheptanol. Se prefieren los ésteres acrílicos a los metacrílicos. Se prefieren especialmente los ésteres dodecilo del ácido acrílico, los ésteres 2-etilhexilo del ácido acrílico y los ésteres 2-propilheptilo del ácido acrílico.

25 En una forma de realización particular, el alcohol es una mezcla de alcoholes que tienen 13 átomos de carbono, obtenidos de manera particularmente preferente por oligomerización de olefinas  $C_2$ - $C_2$ , especialmente olefinas  $C_3$  o  $C_4$ , y posterior hidroformilación.

30 En otra forma de realización particular, el alcohol es una mezcla de alcoholes que tienen 17 átomos de carbono, en particular preferentemente uno obtenible por hidroformilación a partir de una mezcla de olefinas  $C_{16}$  que, a su vez, se puede obtener por oligomerización de una mezcla de olefinas que contiene predominantemente hidrocarburos que tienen cuatro átomos de carbono.

35 En promedio estadístico, esta mezcla de olefinas tiene de 15 a 17 átomos de carbono, preferentemente de 15,1 a 16,9, más preferentemente de 15,2 a 16,8, más preferentemente de 15,5 a 16,5 y especialmente de 15,8 a 16,2.

En una forma de realización muy particularmente preferente, este alcohol tiene un grado medio de ramificación, medido como índice ISO, de 2,8 a 3,7.

40 En particular, este alcohol se obtiene mediante un procedimiento como el descrito en el documento WO 2009/124979 A1, allí particularmente en la página 5, línea 4 a la página 16, línea 29, así como los ejemplos de la página 19, línea 19 a la página 21, línea 25, que se hace aquí parte de la presente divulgación por referencia.

45 Según este procedimiento preferente, se puede producir una mezcla de alcohol  $C_{17}$  con propiedades de aplicación particularmente ventajosas como producto de la oligomerización catalizada por metales de transición de olefinas con 2 a 6 átomos de carbono. En este proceso, primero se aísla una mezcla de olefinas  $C_{16}$  del producto de oligomerización de olefinas mediante destilación y sólo entonces se somete esta mezcla de olefinas  $C_{16}$  a hidroformilación. Esto permite obtener una mezcla de alcohol  $C_{17}$  más ramificada con propiedades de aplicación especialmente ventajosas.

50 La proporción de incorporación de los monómeros (A) y (B) y (D) y opcionalmente (C) en el copolímero obtenido de la etapa de reacción (I) suele ser la siguiente:

55 La relación molar de (A) / ((B) y (C)) (en suma) es generalmente de 10:1 a 1:10, preferentemente de 8:1 a 1:8, de manera particularmente preferente de 5:1 a 1:5, más preferentemente de 3:1 a 1:3, especialmente de 2:1 a 1:2 y especialmente de 1,5:1 a 1:1,5. Para el caso específico del anhídrido maleico como monómero (A), la relación molar de incorporación de anhídrido maleico a los monómeros ((B) y (C)) es (en total) de aproximadamente 1:1. No obstante, para lograr una conversión completa de la  $\alpha$ -olefina (B), puede ser útil usar anhídrido maleico en ligero exceso sobre la  $\alpha$ -olefina, por ejemplo 1,01 - 1,5:1, preferentemente 1,02 - 1,4:1, más preferentemente 1,05 - 1,3:1, más preferentemente 1,07 - 1,2:1 y especialmente 1,1 - 1,15:1.

60 La relación molar entre el monómero obligatorio (B) y el monómero opcional (C), si está presente, suele ser de 1 : 0,05 a 10, preferentemente de 1 : 0,1 a 6, particularmente preferente de 1 : 0,2 a 4, muy preferentemente de 1 : 0,3 a 2,5 y especialmente 1 : de 0,5 a 1,5.

65 En una forma de realización preferente, ningún monómero opcional (C) está presente además del monómero (B).

La proporción de uno o más de los ésteres (met)acrílicos (D) con respecto a la cantidad de los monómeros (A), (B) y

opcionalmente (C) (en total) es generalmente del 5 al 200 % en moles, preferentemente del 10 al 150 % en moles, de manera particularmente preferente del 15 al 100 % en moles, muy de manera particularmente preferente del 20 al 50 % en moles y en particular más del 20 al 33 % en moles.

5 En una forma de realización particularmente preferente, el copolímero comprende los monómeros (A) y (B) y (D).

10 En una segunda etapa de reacción (II), las funcionalidades anhídrido o éster de ácido carboxílico contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I) pueden hidrolizarse y/o saponificarse parcial o totalmente. Preferentemente, en la etapa de reacción (II), las funcionalidades anhídrido se hidrolizan y las funcionalidades éster carboxílico se dejan sustancialmente intactas.

15 Se lleva a cabo la etapa de reacción (II) y al menos el 10 % de las funcionalidades anhídrido y éster de ácido carboxílico contenidas deben hidrolizarse y saponificarse, respectivamente. Al menos el 25 %, muy preferentemente al menos el 50 %, en particular al menos el 75 %, especialmente al menos el 85 % e incluso al menos el 90 % de las funcionalidades anhídrido y éster de ácido carboxílico contenidas están hidrolizadas o saponificadas. Preferentemente, en la etapa de reacción (II), las funcionalidades anhídrido se hidrolizan y las funcionalidades éster carboxílico se dejan sustancialmente intactas.

20 Preferentemente, las funcionalidades de anhídrido están completamente hidrolizadas, más preferentemente hasta el 99,9 %, más preferentemente hasta el 99,5 %, especialmente hasta el 99 % y más particularmente hasta el 95 %.

25 Para la hidrólisis, se añade la cantidad de agua correspondiente al grado de hidrólisis deseado en función de las funcionalidades de anhídrido contenidas y el copolímero obtenido a partir de (I) se calienta en presencia del agua añadida. En el caso de una hidrólisis completa preferente de los grupos anhídrido, también puede añadirse más de la cantidad equimolar requerida de agua, por ejemplo al menos 1,05 veces, preferentemente al menos 1,1 veces, de manera particularmente preferente al menos 1,2 veces y más preferentemente al menos 1,25 veces la cantidad molar de agua. Por regla general, para ello es suficiente una temperatura de 20 a 150 °C, preferentemente de 60 a 100 °C. Si es necesario, la reacción puede llevarse a cabo bajo presión para evitar la salida de agua. En estas condiciones de reacción, las funcionalidades de anhídrido del copolímero suelen reaccionar selectivamente, mientras que las funcionalidades de éster de ácido carboxílico contenidas en el copolímero no reaccionan o, al menos, lo hacen en menor medida.

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

Preferentemente, se pueden usar como bases fuertes hidróxidos, óxidos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos.

40 El copolímero obtenido a partir de (I) se calienta a continuación en presencia del agua y la base fuerte añadidas. Por regla general, para ello 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 de éster carboxílico con agua en presencia de un ácido. Los ácidos usados son preferentemente ácidos minerales, carbónicos, sulfónicos o fosfóricos con un valor pKs no superior a 5, particularmente preferente no superior a 4.

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

El copolímero obtenido a partir de (I) se calienta a continuación en presencia del agua y el ácido añadidos. Por regla general, para ello 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.

55 Si los copolímeros obtenidos de la etapa (II) aún contienen residuos de aniones ácidos, puede preferirse eliminar estos aniones ácidos del copolímero con la ayuda de un intercambiador de iones y preferentemente intercambiarlos por iones hidróxido o iones carboxilato, de manera particularmente preferente iones hidróxido. Este es particularmente el caso si los aniones ácidos contenidos en el copolímero son haluros, que contienen azufre o nitrógeno.

60 El copolímero obtenido de la etapa de reacción (II) suele tener un peso molecular medio Mw de 0,5 a 20 kDa, preferentemente de 0,6 a 15, más preferentemente de 0,7 a 7, más preferentemente de 1 a 7 y especialmente de 1,5 a 54 kDa (determinado por cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano y poliestireno como patrón).

65 El peso molecular numérico medio Mn suele ser de 0,5 a 10 kDa, preferentemente de 0,6 a 5, más preferentemente de 0,7 a 4, más preferentemente de 0,8 a 3 y en particular de 1 a 2 kDa (determinado por cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano y poliestireno como patrón).

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

5 Los índices de acidez según DIN EN ISO 2114 (valoración con KOH, potenciométrica) de los copolímeros después de pasar por la etapa de reacción (II) (a base del sólido en ausencia de disolvente) son preferentemente de 5 a 100 mg KOH/g de copolímero, de manera particularmente preferente de 7 a 90 mg KOH/g y más preferentemente de 10 a 80 mg/g de copolímero.

10 En una forma de realización preferente, los copolímeros contienen una alta proporción de grupos de ácido carboxílico adyacentes, según lo determinado por una medida de adyacencia. Para ello, se recuece una muestra del copolímero durante un periodo de 30 minutos a una temperatura de 290 °C entre dos láminas de teflón y se registra un espectro FTIR en un punto libre de burbujas. De los espectros obtenidos se sustrae el espectro IR del teflón, se determina el espesor de la capa y el contenido de anhídrido cíclico.

15 En una forma de realización preferente, la adyacencia es al menos del 10 %, preferentemente al menos del 15 %, más preferentemente al menos del 20 %, muy preferentemente al menos del 25 % y en particular al menos del 30 %.

### Uso

20 El uso según la invención se refiere a la inhibición de la corrosión de superficies de hierro, acero, magnesio, aluminio y/o metales no ferrosos, así como sus aleaciones.

25 Entre los metales no ferrosos, se prefieren el cobre, el zinc y sus aleaciones, así como el latón y el bronce.

De manera especialmente preferente, se inhibe la corrosión de las superficies de acero.

30 Los polímeros descritos se añaden a los combustibles, que pueden tener opcionalmente el contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de zinc especificado anteriormente, normalmente en cantidades de 1 a 60, preferentemente de 5 a 40 ppm en peso.

Los polímeros descritos se usan a menudo en forma de mezclas de aditivos para combustible, junto con aditivos comunes:

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

40 En consecuencia, se divulga el uso de copolímeros que se pueden obtener

- en una primera etapa de reacción (I) mediante copolimerización de
  1. (A) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado o sus derivados, preferentemente un ácido dicarboxílico o sus derivados, particularmente preferente el anhídrido de un ácido dicarboxílico,
  - 45 2. (B) al menos una  $\alpha$ -olefina con un mínimo de 12 átomos de carbono y un máximo de 30 átomos de carbono,
  3. (C) opcionalmente, al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tenga al menos 4 átomos de carbono, distinta de la (B), y
  - 50 4. (D) al menos un éster (met)acrílico de alcoholes que contengan al menos 5 átomos de carbono, seguido de
- en una segunda etapa de reacción opcional (II), mediante hidrólisis parcial o completa de las funcionalidades anhídrido contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I) y/o saponificación parcial de las funcionalidades éster de ácido carboxílico contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I), en paquetes de aditivos que contengan al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por aditivos detergentes, aceites portadores,
- 55 mejoradores de la fluidez en frío, mejoradores de la lubricidad, inhibidores de la corrosión distintos de los polímeros descritos, desemulsionantes, dehazer, antiespumantes, mejoradores del índice de cetano, mejoradores de la combustión, antioxidantes, estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y disolventes, para reducir la corrosión en los combustibles diesel, que pueden tener opcionalmente un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o zinc de al menos 0,1 ppm en peso.

60 En el caso de la gasolina, se trata principalmente de modificadores de la fricción, inhibidores de la corrosión distintos de los polímeros descritos, desemulsionantes, dehazer, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y/o disolventes.

65 En consecuencia, se divulga el uso de copolímeros que se pueden obtener

- en una primera etapa de reacción (I) mediante copolimerización de
  1. (A) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado o sus derivados, preferentemente un ácido dicarboxílico o sus derivados, particularmente preferente el anhídrido de un ácido dicarboxílico,
  2. (B) al menos una  $\alpha$ -olefina con un mínimo de 12 átomos de carbono y un máximo de 30 átomos de carbono,
  3. (C) opcionalmente, al menos otra olefina alifática o cicloalifática que tenga al menos 4 átomos de carbono, distinta de la (B), y
  4. (D) al menos un éster (met)acrílico de alcoholes que contengan al menos 5 átomos de carbono, seguido de
- en una segunda etapa de reacción opcional (II), mediante hidrólisis parcial o completa de las funcionalidades anhídrido contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I) y/o saponificación parcial de las funcionalidades éster carboxílico contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I), en paquetes de aditivos que contengan al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por modificadores de la fricción, inhibidores de la corrosión distintos de los polímeros descritos, desemulsionantes, deahazer, antiespumantes, mejoradores de la combustión, antioxidantes, estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, desactivadores de metales, colorantes y disolventes, para reducir la corrosión en los carburantes de gasolina, que pueden tener opcionalmente un contenido de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de cinc de al menos 0,1 ppm en peso.

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

### B1) Aditivos detergentes

- Preferentemente, los aditivos detergentes comunes son sustancias anfífilas que tienen al menos un radical hidrocarbonado hidrófobo con un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de 85 a 20.000 y al menos un grupo polar seleccionado entre:
- (Da) grupos mono- o poliamino que contengan hasta 6 átomos de nitrógeno, 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) o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;
  - (De) grupos de ácidos sulfónicos o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos;
  - (Df) grupos polioxialquileo  $C_2$  a  $C_4$  terminados por grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno con propiedades básicas, o por grupos carbamato;
  - (Dg) Grupos éster de ácido carboxílico;
  - (Dh) grupos derivados del anhídrido succínico que contengan grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o
  - agrupaciones (Di) producidas por la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

Entre estos, son preferentes los aditivos detergentes (Da), (Dh) y (Di), son particularmente preferentes los aditivos detergentes (Da) y (Di), y es especialmente preferente (Da).

- El radical hidrocarbonado hidrófobo de los aditivos detergentes anteriores, que proporciona suficiente solubilidad en el combustible, tiene un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de 85 a 20.000, preferentemente de 113 a 10.000, más preferentemente de 300 a 5.000, más preferentemente de 300 a 3.000, aún más preferentemente de 500 a 2.500, y más preferentemente de 700 a 2.500, especialmente de 800 a 1.500. Un radical hidrocarbonado hidrófobo típico, especialmente en combinación con las agrupaciones polares, son en particular los radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo con un peso molecular medio en número  $M_n$  de 300 a 5.000 preferentemente en cada caso, de manera particularmente preferente de 300 a 3.000, más preferentemente de 500 a 2.500 aún más preferentemente de 700 a 2.500 y especialmente de 800 a 1.500.

- Los siguientes son ejemplos de los grupos anteriores de aditivos detergentes:  
 Los aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Da) son preferentemente mono- o poliaminos polialqueno a base de polipropeno o en polibuteno o poliisobuteno altamente reactivos (es decir, con predominio de dobles enlaces terminales) o convencionales (es decir, con predominio de dobles enlaces intermedios) con  $M_n = 300$  a 5000, de manera particularmente preferente 500 a 2500 y especialmente 700 a 2500. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que pueden prepararse a partir del poliisobuteno, que puede contener hasta un 20 % en peso de unidades de n-buteno, mediante hidroformilación y aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas tales como dimetil-aminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trielentetramina o tetraelentepentamina, se conocen en particular por el documento EP-A 244 616. Si para la producción de los aditivos se usa polibuteno o poliisobuteno con predominio de dobles enlaces centrales (sobre todo en las posiciones  $\beta$ - y  $\gamma$ -), es adecuada la ruta de producción por cloración y posterior aminación o por oxidación del doble enlace con aire u ozono al compuesto

carbonilo o carboxilo y posterior aminación en condiciones reductoras (hidrogenación). Las aminas, como el amoníaco, las monoaminas o las poliaminas mencionadas anteriormente, se pueden usar aquí para la aminación. Los aditivos correspondientes a base de polipropileno se describen en particular en el documento WO-A 94/24231.

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

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

15 Los aditivos que contienen grupos nitro (Db), opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos del 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 los documentos WO-A96/03367 y WO-A 96/03479. Estos productos de reacción suelen ser mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo,  $\alpha, \beta$ -dinitropoliisobutenos) e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo,  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -hidroxipoliisobutenos).

20 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 se pueden obtener a partir de poliisobuteno con  $M_n = 300$  a 5000, que tienen preferentemente dobles enlaces predominantemente terminales, con amoníaco, mono- o poliaminas, como se describe en particular en el documento EP-A 476 485.

25 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos (Dd) son preferentemente copolímeros de olefinas  $C_2$  a  $C_{40}$  con anhídrido maleico que tienen un peso molecular total de 500 a 20.000, cuyos grupos carboxilo reaccionan total o parcialmente con las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y una parte restante de los grupos carboxilo reacciona con alcoholes o aminas. Los aditivos de este tipo son conocidos en particular por el documento EP-A 307 815. Tales aditivos se usan principalmente para prevenir el desgaste del asiento de válvula y se pueden usar como se describe en el documento WO-A 87/01126 con ventaja en combinación con detergentes de combustible comunes como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

30 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 éster alquílico de ácido sulfosuccínico, tal como se describe en particular en el documento EP-A 639 632. Estos aditivos se usan principalmente para evitar el desgaste de los asientos de las válvulas y se pueden usar ventajosamente en combinación con detergentes comunes para combustibles, como las poli(iso)buteno-aminas o las polieteraminas.

35 Los aditivos que contienen grupos polioxilalquilenos- $C_2$ - $C_4$  (Df) son preferentemente poliéteres o polieteraminas que se obtienen haciendo reaccionar alcoholes  $C_2$  a  $C_{60}$ , alcandioleno  $C_6$  a  $C_{30}$ , mono- o dialquilaminas  $C_2$  a  $C_{30}$ , alquilociclohexanleno  $C_1$  a  $C_{30}$  o alquifenoles  $C_1$  a  $C_{30}$  con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Los productos de este tipo 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 las propiedades de los aceites portadores. Ejemplos típicos son los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol, así como los butoxilatos y propoxilatos de poliisobuteno y los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

40 Los aditivos que contienen grupos éster de ácido carboxílico (Dg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanos de cadena larga o polioles, en particular los que tienen una viscosidad mínima de 2 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C, tal como se describen en particular en el documento DE-A 38 38 918. Los ácidos alifáticos o aromáticos se pueden usar como ácidos mono-, di- o tricarbónicos, mientras que los representantes de cadena larga con, por ejemplo, de 6 a 24 átomos de C son especialmente adecuados como alcoholes éster o polioles. 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 las propiedades de los aceites portadores.

45 Los aditivos derivados del anhídrido succínico con agrupaciones que contienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o en particular imido (Dh) son preferentemente los derivados correspondientes del anhídrido succínico sustituido con alquilo o alqueno y en particular los derivados correspondientes del poliisobutenil anhídrido succínico, que se obtienen haciendo reaccionar poliisobuteno convencional o altamente reactivo con  $M_n =$  preferentemente 300 a 5000, de manera particularmente preferente 300 a 3000, más preferentemente 500 a 2500, aún más preferentemente 700 a 2500 y particularmente 800 a 1500, con anhídrido maleico por la vía térmica en una reacción en o a través del poliisobuteno clorado. Las agrupaciones 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- o poliaminas que, además de la función amida, tienen también grupos amina libres, derivados del 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 tienen grupos amina libres además de la función imida, o diimidas que se forman por la reacción de di- o poliaminas con dos derivados del

ácido succínico. Los aditivos de combustible este tipo de son generalmente conocidos y descritos, por ejemplo, en los documentos (1) y (2). Preferentemente, se trata de los productos de reacción de los ácidos succínicos sustituidos con alquilo o alqueniilo o de sus derivados con aminas y, de manera particularmente preferente, de los productos de reacción de los ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo o de sus derivados con aminas. Son especialmente interesantes los productos de reacción con poliaminas alifáticas (polialquileniminas), como la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilentepentamina, la pentaetilhexamina y la hexaetilheptamina, que tienen una estructura de imida.

Es una forma de realización preferente de la presente invención el uso de los compuestos de la invención junto con aditivos detergentes (Da) que comprenden un radical hidrocarbonado hidrófobo que tiene un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de 85 a 20.000 y al menos un grupo mono o poliamino que contiene hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas. Como aditivos para detergentes (Da) se prefieren especialmente las monoaminas o poliaminas polialquilénicas, que se basan en polipropeno, polibuteno o poliisobuteno con  $M_n = 500$  a 2500 y se obtienen por hidroformilación y aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas.

En una forma de realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en el documento WO 2012/004300, allí preferentemente de la página 5, línea 18 a la página 33, línea 5, de manera particularmente preferente en el ejemplo de fabricación 1.

En una forma de realización preferente adicional, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en en el documento WO 2014/195464, allí preferentemente de la página 5, línea 21 a la página 47, línea 34, de manera particularmente preferente en los ejemplos de preparación 1 a 17.

En una forma de realización preferente adicional, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en el documento WO 11/95819 A1, allí preferentemente de la página 4, línea 5 a la página 13, línea 26, de manera particularmente preferente en el ejemplo de fabricación 2.

En otra forma de realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en el documento WO 11/110860 A1, allí preferentemente de la página 4, línea 7 a la página 16, línea 26, de manera particularmente preferente en los ejemplos de preparación 8, 9, 11 y 13.

En una forma de realización preferente adicional, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en en el documento WO 06/135881 A2, allí preferentemente de la página 5, línea 14 a la página 12, línea 14, de manera particularmente preferente en los ejemplos 1 a 4.

En otra forma de realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en el documento WO 10/132259 A1, allí preferentemente de la página 3, línea 29 a la página 10, línea 21, de manera particularmente preferente en el ejemplo 3.

En otra forma de realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en el documento WO 08/060888 A2, allí preferentemente de la página 6, línea 15 a la página 14, línea 29, de manera particularmente preferente en los ejemplos 1 a 4.

En otra forma de realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en el documento GB 2496514 A, allí preferentemente en los párrafos [00012] a [00039], de manera particularmente preferente en los ejemplos 1 a 3.

En otra forma de realización preferente, los compuestos según la invención pueden combinarse con compuestos cuaternizados tal como se describe en el documento 2013 070503 A1, allí preferentemente en los apartados [00011] a [00039], de manera particularmente preferente en los ejemplos 1 a 5.

Los aditivos que contienen agrupaciones (Di) producidas por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles poliisobuteno-sustituidos con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilentetramina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles poliisobutenil-sustituidos pueden derivarse de poliisobuteno convencional o altamente reactivo con  $M_n = 300$  a 5000. Las "bases de Mannich de poliisobuteno" de este tipo se describen en particular en el documento EP-A 831 141.

Uno o más de dichos aditivos detergentes pueden añadirse al combustible en una cantidad tal que la tasa de dosificación de dichos aditivos detergentes sea preferentemente de 25 a 2500 ppm en peso, más preferentemente de 75 a 1500 ppm en peso, más preferentemente de 150 a 1000 ppm en peso.

**B2) Aceites portadores**

Los aceites portadores usados pueden ser minerales o sintéticos. Los aceites minerales portadores adecuados son fracciones resultantes del procesamiento del petróleo, tales como los aceites Brightstock o de base con viscosidades de la clase SN 500 a 2000, pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxilalcanoles. También es útil una fracción conocida como "aceite de hidrocrqueo", que se produce durante el refinado del aceite mineral (destilado cortado al vacío con un intervalo de ebullición de unos 360 a 500 °C, que se puede obtener a partir de aceite mineral natural catalíticamente hidrogenado e isomerizado, así como desparafinado a alta presión). También son adecuadas las mezclas de los aceites minerales portadores antes mencionados.

Ejemplos de aceites portadores sintéticos adecuados son las poliolefinas (polialfaolefinas u olefinas poliinternas), los (poli)ésteres, los (poli)alcoxilatos, los poliéteres, las polieteraminas alifáticas, los poliéteres iniciados por alquilfenoles, las polieteraminas iniciadas por alquilfenoles y los ésteres de ácidos carboxílicos de alcanos de cadena larga.

Ejemplos de poliolefinas adecuadas son los polímeros de olefina con  $M_n = 400$  a 1800, especialmente a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no).

Ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados son preferentemente compuestos que contienen grupos polioxilalquilenos  $C_2$  a  $C_4$  que se obtienen haciendo reaccionar alcoholes  $C_2$  a  $C_{60}$ , alcanodiolos  $C_6$  a  $C_{30}$ , mono- o di-alquilaminas  $C_2$  a  $C_{30}$ , alquilociclohexanoles  $C_1$  a  $C_{30}$  o alquilfenoles  $C_1$  a  $C_{30}$  con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductora posterior con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Los productos de este tipo 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, las poliaminas  $C_2$  a  $C_6$  de óxido de alquilenos o sus derivados funcionales se pueden usar con este fin. Ejemplos típicos son los butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, los butoxilatos de isononilfenol, así como los butoxilatos y propoxilatos de poliisobuteno y los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos de alcanos de cadena larga son, en particular, ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbóxicos con alcanos de cadena larga o polioles, tal como se describe en particular en el documento DE-A 38 38 918. Los ácidos alifáticos o aromáticos se pueden usar como ácidos mono-, di- o tricarbóxicos, mientras que los representantes de cadena larga con, por ejemplo, de 6 a 24 átomos de carbono, son especialmente adecuados como alcoholes éster o polioles. Los representantes típicos de los ésteres son los adipatos, los ftalatos, los isoftalatos, los tereftalatos y los trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol e isotridecanol, por ejemplo, el di-(n- isotridecil)ftalato.

Otros sistemas de aceite portador adecuados 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 el EP-A 548 617.

Ejemplos de aceites portadores sintéticos particularmente adecuados son los poliéteres con alcohol que tienen aproximadamente de 5 a 35, preferentemente de 5 a 30, más preferentemente de 10 a 30 y en particular de 15 a 30 unidades de óxido de alquilenos  $C_3$  a  $C_6$ , por ejemplo óxido de propileno, óxido de n-butileno y unidades de óxido de isobutileno o mezclas de los mismos, por molécula de alcohol. Ejemplos no limitativos de alcoholes de partida adecuados son los alcanos de cadena larga o los fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, en los que el radical alquilo de cadena larga representa en particular un radical alquilo de cadena recta o ramificada de  $C_6$  a  $C_{18}$ . Ejemplos concretos son el tridecanol y el nonilfenol. Los poliéteres de inicio alcohólico especialmente preferentes son los productos de reacción (productos de polieterificación) de alcoholes alifáticos monohídricos de  $C_6$  a  $C_{18}$  con óxidos de alquilenos  $C_3$  a  $C_6$ . Ejemplos de alcoholes alifáticos monovalentes  $C_6$ - $C_{18}$  son el hexanol, el heptanol, el octanol, el 2-etilhexanol, el alcohol nonílico, el decanol, el 3-propilheptanol, el undecanol, el dodecanol, el tridecanol, el tetradecanol, el pentadecanol, el hexadecanol, el octadecanol y sus isómeros constitucionales y posicionales. Los alcoholes se pueden usar tanto en forma de isómeros puros como en forma de mezclas técnicas. Un alcohol especialmente preferente es el tridecanol. Ejemplos de óxidos de alquilenos de  $C_3$  a  $C_6$  son el óxido de propileno, tal como el óxido de 1,2-propileno, el óxido de butileno, como el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno, el óxido de isobutileno o el tetrahydrofurano, el óxido de pentileno y el óxido de hexileno. Entre ellos se prefieren especialmente los óxidos de alquilenos  $C_3$  a  $C_4$ , es decir, el óxido de propileno, como el óxido de 1,2-propileno, y el óxido de butileno, como el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno y el óxido de isobutileno. Se usa específicamente óxido de butileno.

Otros aceites portadores sintéticos adecuados son los alquilfenoles alcoxilados descritos en el documento DE-A 10 102 913.

Los aceites portadores particulares son aceites portadores sintéticos, siendo particularmente preferentes los poliéteres sin alcohol descritos anteriormente.

El aceite portador o la mezcla de diferentes aceites portadores se añade al combustible en una cantidad preferentemente de 1 a 1000 ppm en peso, más 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 de flujo de los combustibles destilados medios o los combustibles diésel en frío. Es aconsejable que tengan suficiente solubilidad en aceite. En particular, se pueden considerar para este fin los mejoradores de flujo en frío ("mejoradores de flujo del destilado medio", "MDFI") que se usan habitualmente para los destilados medios de origen fósil, es decir, para el gasóleo mineral común. Sin embargo, también se pueden usar compuestos orgánicos que, cuando se emplean en combustibles diésel comunes, tienen parcial o predominantemente las propiedades de un aditivo antisedimentación de cera ("WASA"). También pueden actuar parcial o principalmente como nucleadores. Sin embargo, también se pueden usar mezclas de compuestos orgánicos eficaces como MDFI y/o eficaces como WASA y/o eficaces como nucleadores.

Normalmente, el mejorador de flujo en frío se selecciona entre:

- (K1) Un copolímero de una olefina C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> con al menos otro monómero etilénicamente insaturado;
- (K2) polímeros de peine;
- (K3) polioxialquilenos;
- (K4) compuestos nitrogenados polares;
- (K5) ácidos sulfocarboxílicos o sulfónicos o sus derivados; y
- (K6) ésteres del ácido poli(met)acrílico.

Se pueden usar mezclas de diferentes representantes de una de las clases respectivas (K1) a (K6), así como mezclas de representantes de diferentes clases (K1) a (K6).

Los monómeros de olefina C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> adecuados para los copolímeros de la clase (K1) son, por ejemplo, los que tienen de 2 a 20, en particular de 2 a 10 átomos de carbono y que tienen de 1 a 3, preferentemente 1 o 2, en particular dobles enlaces carbono-carbono. En este último caso, el doble enlace carbono-carbono puede ser tanto terminal ( $\alpha$ -olefinas) como interno. Sin embargo, se prefieren las  $\alpha$ -olefinas, especialmente 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 entre ésteres alquenílicos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico y otras olefinas.

Si se polimerizan otras olefinas, éstas son preferentemente de peso molecular más elevado que el monómero base de olefina C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> antes mencionado. Si, por ejemplo, se usa etileno o propeno como monómero base de olefina, las  $\alpha$ -olefinas C<sub>10</sub> a C<sub>40</sub> son especialmente adecuadas como olefinas adicionales. En la mayoría de los casos, sólo se polimerizan otras olefinas si también se usan monómeros con funciones de éster de ácido carboxílico.

Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, en particular alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>w</sub>, especialmente con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, tert-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol, y sus isómeros estructurales.

Los ésteres alquenílicos de ácidos carboxílicos adecuados son, por ejemplo, los ésteres alquenílicos C<sub>2</sub> a C<sub>14</sub>, por ejemplo los ésteres vinílicos y propenílicos, de ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical hidrocarbonado puede ser lineal o ramificado. Entre ellos, se prefieren los ésteres vinílicos. Entre los ácidos carboxílicos con un radical hidrocarbonado ramificado, se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carboxilo, en los que el átomo de carbono  $\alpha$  es de manera particularmente preferente terciario, es decir, el ácido carboxílico es un ácido denominado neocarboxílico. Sin embargo, es preferible que el radical hidrocarbonado del ácido carboxílico sea lineal.

Ejemplos de ésteres de alqueno de ácido carboxílico adecuados son el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el 2-etilhexanoato de vinilo, los ésteres de vinilo de ácido neopentanoico, los ésteres de vinilo de ácido hexanoico, los ésteres de vinilo de ácido neononanoico, los ésteres de vinilo de ácido neodecanoico y los ésteres de propenilo correspondientes, siendo preferentes los ésteres de vinilo. Un éster alquenílico de ácido carboxílico particularmente preferente es el acetato de vinilo; los copolímeros típicos del grupo (K1) resultantes son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA"), que se encuentran entre los más usados.

Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo de uso especialmente ventajoso y su preparación se describen en el documento WO 99/29748.

Los copolímeros adecuados de la clase (K1) son también aquellos que contienen dos o más ésteres alquenílicos de ácido carboxílico que difieren entre sí en cuanto a la función alqueno y/o el grupo ácido carboxílico. También son adecuados los copolímeros que, además del éster o ésteres alquenílicos de ácido carboxílico, contienen al menos una olefina y/o al menos un éster de ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

Los terpolímeros de una  $\alpha$ -olefina de C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub>, un éster alquílico de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> de un ácido monocarboxílico etilénicamente

insaturado de 3 a 15 átomos de carbono y un éster alquenílico de C<sub>2</sub> a C<sub>14</sub> de un ácido monocarboxílico saturado de 2 a 21 átomos de carbono también son adecuados como copolímeros de la clase (K1). Los terpolímeros de este tipo se describen en el documento WO 2005/054314. Un terpolímero típico de este tipo se compone de etileno, éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico y acetato de vinilo.

El al menos uno o los otros monómeros etilénicamente insaturados se polimerizan en los copolímeros de la clase (K1) en una cantidad preferentemente del 1 al 50 % en peso, más preferentemente del 10 al 45 % en peso y más preferentemente del 20 al 40 % en peso, sobre la base del copolímero total. Así pues, la proporción principal en peso de las unidades monoméricas de los copolímeros de la clase (K1) procede generalmente de las olefinas de base C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub>.

Los copolímeros de la clase (K1) tienen preferentemente un peso molecular numérico medio M<sub>n</sub> de 1000 a 20.000, más preferentemente de 1000 a 10.000 y en particular de 1000 a 8000.

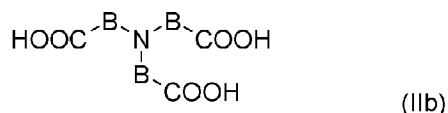
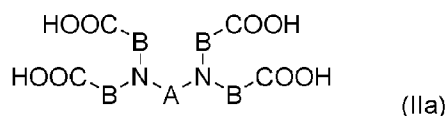
Los polímeros en peine típicos del componente (K2) pueden obtenerse, por ejemplo, copolimerizando anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo con una α-olefina o un éster insaturado como el acetato de vinilo, y esterificando a continuación la función anhídrido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

Los polioxialquilenos adecuados como componentes de la clase (K3) son, por ejemplo, ésteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno, éteres de polioxialquileno mixtos y mezclas de los mismos. Preferentemente, estos compuestos de polioxialquileno contienen al menos uno, preferentemente al menos dos, grupos alquilo lineales con 10 a 30 átomos de carbono cada uno y un grupo polioxialquileno con un peso molecular medio en número de hasta 5000. Los compuestos de polioxialquileno de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 061 895 y US 4 491 455. Los compuestos especiales de polioxialquileno se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular numérico o medio de 100 a 5000. También son adecuados los mono- y diésteres polioxialquilénicos de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, como el ácido esteárico o el ácido behénico.

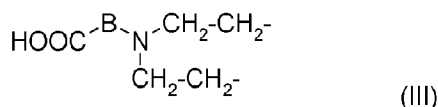
Los compuestos nitrogenados polares adecuados como componentes de la clase (K4) pueden ser tanto de naturaleza iónica como no iónica y preferentemente tienen al menos uno, en particular al menos dos, sustituyentes en forma de un átomo de nitrógeno terciario de la fórmula general >NR<sup>7</sup>, en la que R<sup>7</sup> es un radical hidrocarbonado C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>. Los sustituyentes nitrogenados también pueden estar cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Ejemplos de tales compuestos nitrogenados son las sales de amonio y/o las amidas que se pueden obtener por reacción de al menos una amina sustituida con al menos un radical hidrocarbonado con un ácido carboxílico que tenga de 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado del mismo. Preferentemente, las aminas contienen al menos un radical alquilo lineal de C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>. Las aminas primarias adecuadas para la preparación de los compuestos nitrogenados polares mencionados son, por ejemplo, la octilamina, la nonilamina, la decilamina, la undecilamina, la dodecilamina, la tetradecilamina y los homólogos lineales superiores; las aminas secundarias adecuadas para este fin son, por ejemplo, la dioctadecilamina y la metilbehenilamina. También son adecuadas para este fin las mezclas de aminas, en particular las mezclas de aminas que son accesibles a gran escala, tales como las aminas grasas o las aminas altas hidrogenadas, como se describe, por ejemplo, en Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 6ª edición, en el capítulo "Aminas, alifáticas" se describen. 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 naftaleno dicarboxílico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico y los ácidos succínicos sustituidos con radicales hidrocarbonados de cadena larga.

En particular, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite de poli(ácidos carboxílicos C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>) que tiene al menos un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias. Los poli(ácidos carboxílicos C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>) con al menos un grupo amino terciario en los que se basa este producto de reacción contienen preferentemente 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, en particular las unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están convenientemente unidas a los ácidos policarboxílicos, normalmente a través de uno o más átomos de carbono y/o nitrógeno. Preferentemente, están unidos a átomos terciarios de nitrógeno que, en el caso de varios átomos de nitrógeno, están conectados mediante cadenas de hidrocarburos.

Preferentemente, el componente de la clase (K4) es un producto de reacción soluble en aceite a base de poli(ácidos carboxílicos C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>) que tiene al menos un grupo amino terciario y la fórmula general Ila o IIb



5 en las que la variable A representa un grupo alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_8$  de cadena recta o ramificado o la agrupación de la fórmula III



10 y la variable B denota un grupo alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ . Los compuestos de la fórmula general IIa e IIb en particular tienen las propiedades de un WASA.

15 Además, el producto de reacción soluble en aceite preferente del componente (K4), en particular el de la fórmula general IIa o IIb, es una amida, una sal de amonio amida o una sal de amonio en la que ningún, uno o más grupos de ácido carboxílico se convierten en grupos amida.

20 Los grupos alquileo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  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. Preferentemente, la variable A comprende de 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono.

25 Los grupos alquileo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{19}$  de las variables 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 de 1 a 10, en particular de 1 a 4 átomos de carbono.

30 Las aminas primarias y secundarias como socios de reacción de los ácidos policarboxílicos para formar el componente (K4) suelen ser monoaminas, especialmente monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden seleccionarse entre una variedad de aminas con radicales hidrocarbonados opcionalmente enlazados.

35 En la mayoría de los casos, estas aminas subyacentes a los productos de reacción solubles en aceite del componente (K4) son aminas secundarias y tienen la fórmula general  $\text{HN}(\text{R}^8)_2$ , en la que las dos variables  $\text{R}^8$ , independientemente una de otra, denotan cada una radicales alquilo de cadena recta o ramificada  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{30}$ , en particular radicales alquilo de  $\text{C}_{14}$  a  $\text{C}_{24}$ . Estos radicales alquilo de cadena más larga son preferentemente de cadena recta o sólo ligeramente ramificados. Por regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan de ácidos grasos naturales o de sus derivados en lo que respecta a sus residuos alquílicos de cadena más larga. Preferentemente, los dos residuos  $\text{R}^8$  son iguales.

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

45 Ejemplos típicos de tales componentes (K4) son productos de reacción de ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético o ácido propilen-1,2-diaminotetraacético, cada uno con 0,5 a 1,5 mol por grupo carboxilo, en particular 0,8 a 1,2 mol por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitinamina, diamina grasa de coco, distearilamina, dibehenilamina o en particular diamina grasa sebácea. Un componente particularmente preferente (K4) es el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 mol de amina hidrogenada.

50 Como otros ejemplos típicos del componente (K4) están 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 diamina grasa sebácea, esta última hidrogenada o no, y el producto de reacción de 1 mol de alqueniSPIRObis lactona con 2 moles de dialquilamina, por ejemplo diamina grasa sebácea y/o amina grasa sebácea, estas dos últimas hidrogenadas o no.

Otros tipos de estructura 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, tales como los descritos en el documento WO 93/18115 .

5 Los ácidos sulfocarboxílicos, ácidos sulfónicos o derivados de los mismos adecuados como mejoradores de la fluidez en frío del componente de la clase (K5) son, por ejemplo, las amidas de ácido carboxílico solubles en aceite y los ésteres de ácido carboxílico del ácido ortosulfobenzoico en los que la función de 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(met)acrílico adecuados como mejoradores de la fluidez en frío del componente de la clase (K6) son tanto homopolímeros como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren los copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico mutuamente diferentes que difieren con respecto al alcohol monohídrico. En caso necesario, el copolímero contiene otro monómero olefinicamente insaturado diferente polimerizado en. El peso molecular medio del polímero es preferentemente de 50.000 a 500.000. Un polímero particularmente preferente es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes saturados C<sub>14</sub> y C<sub>15</sub>, en el que los grupos ácidos se neutralizan con amina de talol hidrogenada. Ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/44857.

20 El mejorador de flujo en frío o la mezcla de diferentes mejoradores de flujo en frío se añade al combustible destilado medio o al combustible diésel en una cantidad total preferentemente de 10 a 5000 ppm en peso, más preferentemente de 20 a 2000 ppm en peso, más preferentemente de 50 a 1000 ppm en peso y más preferentemente de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

#### **B4) Mejorador de la lubricidad**

25 Los mejoradores de lubricidad adecuados (modificadores de fricción) suelen basarse en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Ejemplos típicos son el ácido graso de talol, descrito por ejemplo en el documento WO 98/004656 y el monooleato de glicerol. Además, los datos contenidos en el documento US 6 743 266 B2, los productos de reacción de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas descritos en el documento US 6 743 266 b2 también son adecuados como tales mejoradores de lubricidad.

30 **B5) Inhibidores de corrosión distintos del copolímero descrito**

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

#### **B6) Desemulsionantes**

40 Los desemulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de sulfonatos de fenol y naftaleno sustituidos con alquil y las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos grasos, así como compuestos neutros como alcoxilatos de alcohol, p. ej. etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo etoxilato de terc-butilfenol o etoxilato de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquifenoles, puntos de condensación de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), por ejemplo también en forma de copolímeros en bloque de OE/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

#### **B7) Dehazer**

50 Algunos dehazer adecuados son, por ejemplo, los condensados de fenol-formaldehído alcoxilados, como los productos disponibles bajo el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

#### **B8) Antiespumante**

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

#### **B9) Potenciador del índice de cetano**

60 Entre los potenciadores del índice de cetano adecuados se encuentran los nitratos alifáticos, tales como el nitrato de 2-etilhexilo y el nitrato de ciclohexilo, y los peróxidos, como el peróxido de di-terc-butilo.

#### **B10) Antioxidantes**

65 Los antioxidantes adecuados incluyen fenoles sustituidos, como el 2,6-di-terc-butilfenol y el 6-di-terc-butil-3-metilfenol, y fenilendiaminas como la N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

**B11) Desactivadores metálicos**

Los desactivadores de metales adecuados son, por ejemplo, derivados del ácido salicílico como la N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina.

**B12) Disolventes**

Los disolventes adecuados incluyen disolventes orgánicos no polares tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, gasolina blanca (*white spirit*) y productos vendidos bajo los nombres comerciales SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) y EXXSOL (ExxonMobil), y disolventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol. Dichos disolventes suelen entrar en el gasóleo junto con los aditivos y coaditivos antes mencionados, a los que pretenden disolver o diluir para una mejor manipulación.

**C) Combustibles**

El aditivo según la invención es muy adecuado como aditivo de combustible y en principio se puede usar en cualquier combustible. Produce toda una serie de efectos beneficiosos en el funcionamiento de los motores de combustión con combustibles. Preferentemente, el aditivo cuaternizado según la invención se usa en combustibles destilados medios, en particular en combustibles diésel.

Por lo tanto, también es objetivo de la presente invención proporcionar combustibles, en particular combustibles de destilado medio, con un contenido del aditivo cuaternizado según la invención que sea eficaz como aditivo para lograr efectos beneficiosos en el funcionamiento de motores de combustión interna, por ejemplo motores diésel, en particular motores diésel de inyección directa, en particular motores diésel con sistemas de inyección common-rail. Este contenido efectivo (tasa de dosificación) suele ser de 10 a 5000 ppm en peso, preferentemente de 20 a 1500 ppm en peso, en particular de 25 a 1000 ppm en peso, especialmente de 30 a 750 ppm en peso, en cada caso sobre la base de la cantidad total de combustible.

El uso según la invención se refiere en principio a cualquier combustible, preferentemente gasóleo y gasolina.

Los combustibles de destilado medio, como el gasóleo o los aceites de calefacción, son preferentemente los refinados de petróleo, que suelen tener un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Se trata, en su mayoría, de destilados con un punto del 95 % de hasta 360 °C o incluso más. Sin embargo, también puede tratarse del denominado "gasóleo ultra bajo en azufre" o "gasóleo de ciudad", caracterizado por un punto del 95 % de, por ejemplo, un máximo de 345 °C y un contenido de azufre de un máximo de 0,005 % en peso o por un punto del 95 % de, por ejemplo, 285 °C y un contenido de azufre de un máximo del 0,001 % en peso. Además de los combustibles minerales destilados medios o del gasóleo obtenidos por refinado, también son adecuados los obtenidos por gasificación del carbón o los combustibles de gas a líquido (GTL) o los combustibles de biomasa a líquido (BTL). También son adecuadas las mezclas de los combustibles destilados medios o gasóleos antes mencionados con combustibles renovables, tales como el biodiésel o el bioetanol.

Las cualidades de los aceites de calefacción y los combustibles diesel se especifican con más detalle en las normas DIN 51603 y EN 590, por ejemplo (véase también Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5ª edición, vol. A12, p. 617 y ss.).

El uso según la invención en combustibles destilados medios de origen fósil, vegetal o animal, que son esencialmente mezclas de hidrocarburos, también se refiere a las mezclas de dichos destilados medios con aceites biocombustibles (biodiésel). Dichas mezclas se engloban en el término "combustible de destilado medio". Están disponibles comercialmente y suelen contener los aceites de biocombustible en cantidades subordinadas, normalmente en cantidades del 1 al 30 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, basándose en la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite de biocombustible.

Los aceites biocombustibles suelen basarse en ésteres de ácidos grasos, preferentemente ésteres alquílicos de ácidos grasos derivados de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres alquílicos se entienden generalmente los ésteres alquílicos inferiores, en particular los ésteres alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, que se obtienen por transesterificación de los glicéridos, en particular los triglicéridos, presentes en los aceites y/o grasas vegetales y/o animales mediante alcoholes inferiores, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Los ésteres alquílicos inferiores típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales usados como aceite biocombustible o componentes de los mismos son, por ejemplo, éster metílico de girasol, éster metílico de aceite de palma ("PME"), éster metílico de aceite de soja ("SME"), éster metílico de grasa animal ("FME"), éster metílico de sebo ("TME"), ésteres metílicos de aceites vegetales recuperados, aceites de cocina usados reprocessados y grasas de fritura, aceite vegetal usado ("UVO"), aceite vegetal usado ("WVE"), éster metílico de aceite de cocina usado ("UCOME"), éster metílico de aceite de sebo y éster metílico de aceite de colza ("RME").

De manera particularmente preferente, los combustibles destilados medios o combustibles diesel son aquellos con un

bajo contenido de azufre, es decir, con un contenido de azufre inferior al 0,05 % en peso, preferentemente inferior al 0,02 % en peso, en particular inferior al 0,005 % en peso y especialmente inferior al 0,001 % en peso de azufre.

5 Todas las composiciones de gasolina disponibles en el mercado pueden considerarse combustibles de gasolina. Un ejemplo típico es el combustible Eurosuper basic según la norma EN 228, que se encuentra habitualmente en el mercado. Además, las composiciones de gasolina de la especificación según el documento WO 00/47698 son también posibles campos de aplicación de la presente invención.

10 La invención se describirá ahora con más detalle haciendo referencia a las siguientes ejemplos de realización. En particular, los métodos de ensayo mencionados a continuación forman parte de la divulgación general de la solicitud y no se limitan a los ejemplos de realización específicos.

### **Parte experimental:**

#### 15 **A. Análisis**

##### **Análisis GPC**

20 A menos que se indique lo contrario, el Mw medio en masa y el peso molecular numérico medio Mn de los copolímeros se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La separación por GPC se llevó a cabo usando dos columnas PLge mixed B (Agilent) en tetrahidrofurano a 35 °C. La calibración se realizó usando un patrón de poliestireno de distribución estrecha (PSS, Alemania) con un peso molecular de 162-50400 Da. El hexilbenceno se usó como marcador del bajo peso molecular.

#### 25 **B. Ejemplos de fabricación**

##### **Ejemplo de síntesis 1**

30 Muestra: 131,43 g de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y 154,29 g de Solvesso® 150  
 Entrada 1: 43,50 g de anhídrido maleico (calentado a 80 °C)  
 Entrada 2: 25,08 g de acrilato de laurilo  
 Entrada 3: 2,31 g peróxido de dibutilo tert. disuelto en 13,07 g de Solvesso® 150  
 En un agitador piloto de 1 litro se calentó la muestra hasta 150 °C.  
 35 Las entradas 1, 2 y 3 (relación molar de los monómeros entre sí 0,45 : 0,45 : 0,1) se añadieron en un plazo de 3 horas y se polimerizaron posteriormente durante 1 hora.

40 Se añadieron 131,43 g de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y 154,29 g de Solvesso® 150 a un reactor (agitador piloto de 1 litro). La mezcla se calentó a 150 °C bajo una corriente de nitrógeno y con agitación. Para ello, se añadieron en el plazo de 3 horas 2,31 g de diperoxido de butilo tert. disuelto en 13,07 g de Solvesso® 150, anhídrido maleico fundido (43,50 g de anhídrido maleico, calentado a 80 °C) y 25,08 g de acrilato de laurilo. La mezcla de reacción se agitó a 150 °C durante otra hora y después se enfrió.

El producto tiene un contenido en sólidos del 54,3 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

45 110,50 g del producto así preparado se mezclaron con 2,63 g de agua (1,1 equivalentes con respecto a mol de anhídrido maleico) y se agitaron a 95 °C durante 3 horas. A continuación se destiló el agua sin reaccionar.

El contenido de sólidos del producto hidrolizado es del 62,7 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

50 La GPC (en THF) dio un Mn = 1400 g/mol, Mw = 2920 g/mol para el copolímero, lo que corresponde a una polidispersidad de 2,1.

##### **Ejemplo de síntesis 2**

55 Tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se preparó un copolímero de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, anhídrido maleico y acrilato de laurilo en una proporción molar de 0,43 : 0,43 : 0,14 y se hidrolizó con 1,1 equivalentes de agua desmineralizada (en mol de anhídrido maleico).

60 El contenido de sólidos del producto hidrolizado es del 57,7 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

El GPC (en THF) dio para el copolímero un Mn = 1450 g/mol, Mw = 2970 g/mol, lo que corresponde a una polidispersidad de 2,1.

65

**Ejemplo de síntesis 3**

Tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se preparó un copolímero de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, anhídrido maleico y acrilato de laurilo en una proporción molar de 0,35 : 0,35 : 0,3 y se hidrolizó con 1,1 equivalentes de agua desmineralizada (en mol de anhídrido maleico).

5 El contenido de sólidos del producto hidrolizado es del 64,4 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

El GPC (en THF) dio para el copolímero un Mn = 1880 g/mol, Mw = 4330 g/mol, lo que corresponde a una polidispersidad de 2,3.

**Ejemplo de síntesis 4**

Tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se preparó un copolímero de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, anhídrido maleico y acrilato de laurilo en una proporción molar de 0,4 : 0,4 : 0,2 y se hidrolizó con 1,1 equivalentes de agua desmineralizada (en mol de anhídrido maleico).

15 El contenido de sólidos del producto hidrolizado es del 58,8 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

La GPC (en THF) dio para el copolímero un Mn = 1690 g/mol, Mw = 4070 g/mol, lo que corresponde a una polidispersidad de 2,4.

**Ejemplo de síntesis 5**

Tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se preparó un copolímero de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, anhídrido maleico y acrilato de 2-etilhexilo en una proporción molar de 0,35 : 0,35 : 0,3 y se hidrolizó con 1,1 equivalentes de agua desmineralizada (en mol de anhídrido maleico).

25 El contenido de sólidos del producto hidrolizado es del 61,2 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

La GPC (en THF) dio para el copolímero un Mn = 1540 g/mol, Mw = 3080 g/mol, lo que corresponde a una polidispersidad de 2.

**Ejemplo de síntesis 6**

Tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se preparó un copolímero de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, anhídrido maleico y acrilato de 2-etilhexilo en una proporción molar de 0,4 : 0,4 : 0,2 y se hidrolizó con 1,1 equivalentes de agua desmineralizada (en mol de anhídrido maleico).

35 El contenido de sólidos del producto hidrolizado es del 58,3 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

40 El GPC (en THF) dio para el copolímero un Mn = 1500 g/mol, Mw = 3030 g/mol, lo que corresponde a una polidispersidad de 2.

**Ejemplo de síntesis 7**

45 Como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se preparó un copolímero de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, anhídrido maleico y acrilato de 2-etilhexilo en una proporción molar de 0,45 : 0,45 : 0,1 y se hidrolizó con 1,1 equivalentes de agua desmineralizada (en mol de anhídrido maleico).

50 El contenido en sólidos del producto hidrolizado es del 58,3 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

El GPC (en THF) dio para el copolímero un Mn = 1440 g/mol, Mw = 2970 g/mol, lo que corresponde a una polidispersidad de 2,1.

**Producto comparativo 1**

55 Tal como se describe en el ejemplo de síntesis 1, se preparó un copolímero de olefina C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, anhídrido maleico pero sin acrilato en una proporción molar de 1:1 y se hidrolizó con 1,1 equivalentes de agua desionizada (basado en moles de anhídrido maleico).

60 El contenido de sólidos del producto hidrolizado es del 55 % (medido tras 2 horas al vacío a 100 °C).

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

65

**C. Ejemplos de aplicación**

**Pruebas de corrosión**

5 Con los copolímeros de los ejemplos de síntesis anteriores se prepararon las formulaciones que figuran en la Tabla 1:

Tabla 1

	Poliisobutenamina* + aceite portador** [mg/kg]	Disolvente/ dehazer*** [mg/kg]	Componente de protección contra la corrosión	Clasificación según la NACE
Formulación 1	443	47	4 mg/kg de ácido graso dímero****	B/A
Formulación 2	443	47	4 mg/kg Ejemplo de síntesis 1	B+
Formulación 3	443	47	4 mg/kg Ejemplo de síntesis 2	B
Formulación 4	443	47	4 mg/kg Ejemplo de síntesis 3	B
Formulación 5	443	47	4 mg/kg Ejemplo de síntesis 4	B+
Formulación 6	443	47	4 mg/kg comparador 1	B++
Formulación 7	443	47	4 mg/kg Ejemplo de síntesis 7	A
Formulación 8	443	47	4 mg/kg Ejemplo de síntesis 6	B
Formulación 9	443	47	4 mg/kg Ejemplo de síntesis 5	A

\* Poliisobutenamina: Aminas de poliisobuteno disponibles en el mercado obtenidas a partir de poliisobuteno de peso molecular numérico medio de 1000 g/mol por hidroformilación y aminación

\*\* Aceite portador: Polipropilenglicol de masa molar 1000 g/mol

\*\*\* Dehazer comercial Kerocom® 3655 de BASF, Ludwigshafen

\*\*\*\* Ácido graso dímero: ácido oleico dímero; CAS: 61788-89-4 como inhibidor de corrosión, 20 % en nafta disolvente

**1) Ensayo de corrosión del acero según ASTM D 665 A**

10 Como combustible se usó un combustible de referencia E0 según CEC RF-12-09. Las formulaciones que figuran en la Tabla 1 se sometieron a un ensayo de corrosión según la norma ASTM D 665 A y dieron los resultados que se muestran en la Tabla 1.

La evaluación se hizo de la siguiente manera:

A	100 % inoxidable
B++	0,1 % o menos de la superficie total oxidada
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 toda la superficie oxidada
E	75 % a 100 % de toda la superficie oxidada

15 **2) Prueba de compatibilidad del calcio:**

100 ml de aceite de motor (Shell Helix®, Figura 1 y 2, cada vaso en el extremo izquierdo, con un contenido de Ca de 1500 ppm, de Mg de 1100 ppm y de Zn de 1300 ppm) se calentaron a 70 °C en el vaso y luego se añadió 1 ml de inhibidor de corrosión. Si la solución sigue siendo clara, se añade 1 ml más de inhibidor. Si la solución se enturbia, la prueba se considera fallida (por ejemplo, Figura 1 y 2, cada vaso derecho con ácido graso dímero como comparación).

La figura 1 muestra como segundo vaso de precipitados desde la izquierda el aceite que permanece transparente

mezclado con 2 ml del ejemplo de síntesis 1. En el tercer vaso de precipitados desde la izquierda, se añadieron al aceite 2 ml del ejemplo de síntesis 4. El aceite permanece transparente en todos los casos.

- 5 [La figura 2 muestra el segundo vaso de precipitados desde la izquierda con 2 ml del ejemplo de síntesis 2, que permanece transparente. En el tercer vaso de precipitados desde la izquierda, se añadieron al aceite 2 ml del ejemplo de síntesis 3. El aceite permanece transparente en todos los casos.

**Prueba de tolerancia**

- 10 Ensayo de solución 1: Para probar las propiedades de la solución, se depositaron 1,600 g del producto del ejemplo de síntesis 6 en un frasco de laboratorio de 100 ml a temperatura ambiente y se mezclaron con 39,68 g de poliisobutenamina (ver Tabla 1), 31,2 g de un aceite portador análogo a la entrada 2 de la Tabla 1 en el documento WO 00/02978 y 7,52 g de parafina.

- 15 Ensayo de solución 2: Para comparar, se depositaron 1,696 g del producto de referencia 1 y se añadieron 39,648 g de poliisobutenamina (véase la Tabla 1), 31,168 g de KC 3489 y 7,488 g de parafina, como en el ensayo de solución 1.

- 20 Ambas muestras recibieron las mismas barras agitadoras y se agitaron durante 5 minutos a temperatura ambiente en un agitador magnético.

En el ensayo de solución 1, sólo se aprecian ligeras estrías tras 5 minutos de agitación, pero el producto permaneció distribuido en la fase líquida y no sedimentó.

- 25 En el ensayo de solución 2, incluso después de agitar durante 5 minutos, seguía siendo claramente visible una fase no disuelta del producto en el fondo del frasco de laboratorio.

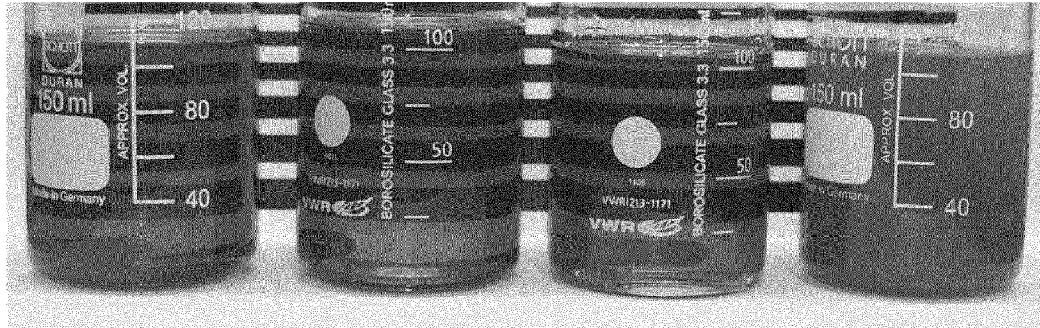
Se observa así que los productos según la invención son más solubles en disolventes que los productos según el documento WO 2015/114029.

30

## REIVINDICACIONES

1. Uso de copolímeros que se pueden obtener  
 - en una primera etapa de reacción (I) mediante copolimerización de  
 5 (A) anhídrido maleico,  
 (B) al menos una  $\alpha$ -olefina con un mínimo de 12 átomos de carbono y un máximo de 30 átomos de carbono  
 inclusive,  
 (C) opcionalmente al menos otra olefina alifática o cicloalifática que presenten al menos 4 átomos de carbono  
 10 distinta de (B), y (D) presente al menos un éster (met)acrílico de alcoholes que presenten al menos 5 átomos  
 de carbono, seguido de  
 - en una segunda etapa de reacción (II), mediante hidrólisis parcial o completa de  
 las funcionalidades anhídrido contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I) y/o saponificación parcial  
 de las funcionalidades de éster de ácido carboxílico contenidas en el copolímero obtenido a partir de (I),  
 como inhibidores de corrosión en carburantes o lubricantes, preferentemente en carburantes, de manera  
 15 particularmente preferente en carburantes que presenten un contenido de metales alcalinos y/o  
 alcalinotérreos y/o de cinc de al menos 0,1 ppm en peso,  
 en donde al menos el 10 % de las funcionalidades anhídrido se hidrolizan en la etapa de reacción (II).
2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los metales alcalinos se seleccionan del grupo que consiste  
 20 en sodio y potasio.
3. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los metales alcalinotérreos se  
 seleccionan del grupo que consiste en magnesio y calcio.
4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el componente (B) se selecciona del grupo  
 25 que consiste en 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-  
 octadeceno, 1-nonodeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-hexacoseno y mezclas de los mismos.
5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** no está presente ningún  
 30 componente (C).
6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el componente (C) se selecciona  
 del grupo que consiste en 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, isómeros de penteno, isómeros de hexeno, isómeros de  
 35 hepteno, isómeros de octeno, isómeros de noneno, isómeros de deceno, isómeros de undeceno y mezclas de los  
 mismos.
7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el componente (C) es al menos un  
 polímero de propeno, 1-buteno, 2-buteno o iso-buteno que contiene más de 30 átomos de carbono o mezclas de  
 40 olefinas de este tipo que los contienen y con un peso molecular medio  $M_w$  en el intervalo de 500 a 5000 g/mol.
8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el componente (D) es al menos un éster  
 de ácido (met)acrílico de alcoholes  $C_5$  a  $C_{18}$ .
9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el componente (D) se selecciona  
 45 del grupo que consiste en éster dodecílico del ácido acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico y éster 2-propilheptil  
 del ácido acrílico.
10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el combustible se selecciona entre  
 50 combustibles diésel, combustibles biodiésel, combustibles de gasolina y combustibles de gasolina que contienen  
 alcohol.
11. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa de reacción (II) las  
 funcionalidades anhídrido contenidas en el copolímero se hidrolizan sustancialmente por completo.
12. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el combustible contiene adicionalmente  
 55 al menos un aditivo detergente (Da) que presenta un radical hidrocarbonado hidrófobo con un peso molecular numérico  
 medio (Mn) de 85 a 20.000 y al menos un grupo mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo al  
 menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas, preferentemente al menos una mono- o poliamina polialquénicas  
 que se pueden obtener a base de polipropeno, polibuteno o poliisobuteno con  $M_n = 500$  a 2500 por hidroformilación y  
 60 aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas.

Figur 1



Figur 2

