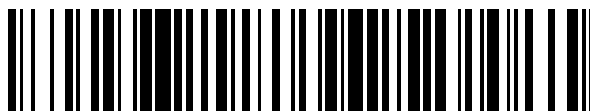


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 504**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

B01D 17/04 (2006.01)

C10G 33/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010** **E 10751580 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013** **EP 2480591**

54 Título: **Diaminas cíclicas alcoxiladas y su uso como disociadores de emulsión**

30 Prioridad:

24.09.2009 DE 102009042971

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2014

73 Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es:

COHRS, CARSTEN;
DILSKY, STEFAN;
LEINWEBER, DIRK y
FEUSTEL, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 438 504 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

Diaminas cíclicas alcoxiladas y su uso como disociadores de emulsión

- 5 La presente invención se refiere al uso de diaminas cíclicas alcoxiladas para la disociación de emulsiones de agua en aceite, en particular en la obtención de petróleo crudo, y correspondientes diaminas.

10 El petróleo crudo precipita durante su explotación en forma de emulsión con agua. Antes del tratamiento ulterior del petróleo crudo, estas emulsiones de petróleo crudo deben disociarse en la porción de aceite y la porción de agua. Para ello se hace uso, en general, de los denominados disociadores de emulsión del petróleo. En el caso de los disociadores de emulsión de petróleo se trata de compuestos poliméricos tensioactivos que están en condiciones de provocar, dentro de un corto espacio de tiempo, la separación necesaria de los componentes de la emulsión.

15 Como desemulsionantes pasan a emplearse, principalmente, resinas de alquilfenol-formaldehído alcoxiladas, copolímeros de bloques de óxido de alquileno no iónicos así como variantes reticuladas con bisepóxidos. Sinopsis las proporcionan "Something Old, Something New: A Discussion about Demulsifiers", T. G. Balson, págs. 226-238 en *Proceedings in the Chemistry in the Oil Industry VIII Symposium*, 3.- 5.11.2003, Manchester, GB, así como "Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review", S. Kokal, págs. 5-13, Society of Petroleum Engineers SPE
20 77497.

El documento US-4 032 514 da a conocer el uso de resinas de alquilfenol-aldehído para la disociación de emulsiones de petróleo. Estas resinas se pueden obtener a partir de la condensación de un para-alquilfenol con un aldehído, la mayoría de las veces formaldehído.

25 Resinas de este tipo se utilizan a menudo en forma alcoxilada tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento DE-A-24 45 873. Para ello, los grupos OH fenólicos libres se hacen reaccionar con un óxido de alquileno.

30 Junto a los grupos OH fenólicos libres, también pueden alcoxilarse grupos OH libres de alcoholes o grupos NH de aminas tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento US-5 401 439.

Como otros disociadores de emulsión de petróleo se dan a conocer en el documento US-4 321 146 copolímeros de bloques de óxido de alquileno y en el documento US-5 445 765 polietileniminas alcoxiladas.

35 Poliésteres dendríticos (dendrimeros) alcoxilados se dan a conocer como disociadores de emulsión de petróleo biológicamente degradables (OECD 306) en el documento DE-A-103 29 703. Asimismo, en el documento DE-A-103 25 198 se dan a conocer disociadores biológicamente degradables según OECD 306. En este caso, se trata de poligliceroles alcoxilados y reticulados.

40 El documento US-2819222 enseña un procedimiento para la disociación de emulsiones de agua en aceite, en el que la disociación de la emulsión es provocada por derivados de fenol alcoxilados.

45 El documento US-2875157 enseña un procedimiento para la disociación de emulsiones de agua en aceite, en el que la disociación es provocada mediante la adición de un alcoxilato con un peso molecular de al menos 1000 unidades, que comprende unidades epoxi y en el que grupos alcoxi están directamente unidos a un átomo de nitrógeno.

50 El documento WO-2008/094238 enseña polioles iniciados con amina, con una funcionalidad entre 3 y 4, que son el producto a base de óxidos de alquileno C₂ a C₄ y ortociclohexandiamina.

El documento WO-2008/094239 enseña polioles iniciados con amina, con una funcionalidad entre 3 y 4, que son el producto a base de óxidos de alquileno C₂ a C₄ y aminociclohexilalquilaminas.

55 El documento EP-0584967 enseña imidazolidonas N-alcoxiladas que en posición terminal presentan grupos OH o NH₂ libres y que son adecuadas para la producción de espumas de poliuretano.

Los disociadores dados a conocer pueden emplearse como componentes individuales o en mezclas con otros disociadores de emulsión.

5 Las diferentes propiedades (p. ej. contenido en asfalteno, parafina y sales, composición química de los emulsionantes naturales) y porciones de agua de diferentes petróleos crudos hacen indispensable continuar desarrollando los disociadores de petróleo ya existentes. En particular, desde un punto de vista económico y ecológico se encuentra en un primer plano, junto a la mayor efectividad pretendida, una tasa de dosificación baja y una amplia aplicabilidad del disociador de petróleo a emplear.

10 Por consiguiente, surgió la misión de desarrollar nuevos disociadores de petróleo que, en su efecto, fuesen equivalentes o superiores a los disociadores de petróleo ya conocidos y que pudieran emplearse en una dosificación todavía más baja.

15 Sorprendentemente, se encontró que diaminas cíclicas alcoxiladas, eventualmente después de la reticulación con glicidiléteres multifuncionales, muestran, ya a una dosificación muy baja, un efecto extraordinario como disociadores de petróleo.

20 Por lo tanto, objeto de la invención es el uso de diaminas cíclicas, cuyos grupos reactivos están alcoxilados con al menos un óxido de alquileo C_2 a C_4 , de modo que el grado de alcoxilación medio oscila entre 1 y 200 unidades de óxido de alquileo por grupo reactivo, entendiéndose en este caso por grado de alcoxilación medio el número medio de unidades alcoxi que están añadidas a cada uno de los grupos reactivos, para la disociación de agua en emulsiones de aceite, en cantidades de 0,0001 a 5% en peso, referido al contenido en aceite de la emulsión a disociar.

25 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la disociación de una emulsión de agua en aceite, en el que a la emulsión se añade 0,0001 a 5% en peso, referido al contenido en aceite de la emulsión, de al menos una diamina cíclica, cuyos grupos reactivos están alcoxilados con al menos un óxido de alquileo C_2 a C_4 , de modo que el grado de alcoxilación medio oscila entre 1 y 200 unidades de óxido de alquileo por grupo reactivo, entendiéndose en este caso por grado de alcoxilación medio el número medio de unidades alcoxi que están añadidas a cada uno de los grupos reactivos.

30 Otro objeto de la invención son diaminas cíclicas, cuyos grupos reactivos están alcoxilados con al menos un óxido de alquileo C_2 a C_4 , de modo que el grado de alcoxilación medio oscila entre 1 y 200 unidades de óxido de alquileo por grupo reactivo, entendiéndose en este caso por grado de alcoxilación medio el número medio de unidades alcoxi que están añadidas a cada uno de los grupos reactivos.

35 En una forma de realización preferida, el grado de alcoxilación medio asciende a 2 hasta 150 unidades de óxido de alquileo, de manera particularmente preferida a 3 hasta 100 unidades de óxido de alquileo por grupo reactivo. Por grupo reactivo se entienden grupos funcionales que poseen átomos de H activos y, con ello, están disponibles para la alcoxilación.

40 Las diaminas cíclicas empleadas de acuerdo con la invención como producto previo están disponibles, p. ej., mediante aminometilación reductiva de diolefinas cíclicas, tal como se da a conocer en el documento EP-A-1 813 595. Preferiblemente, se emplean diaminas cíclicas de la fórmula general



en donde

50 Cyc representa una unidad mono-, di- o tri-cíclica alifática que en total contiene 4-20 átomos de carbono,
 R^1, R^2, R^3, R^4 , independientemente uno de otro, representan H o metilo,
n representa un número de 0 a 3,
m representa un número de 0 a 3.

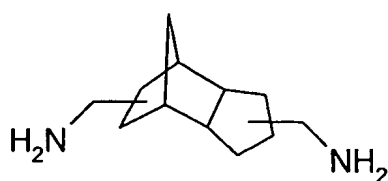
55 En la forma de realización antes mencionada, Cyc puede ser un sistema de anillos sin sustituyentes, o Cyc puede portar sustituyentes hidrocarbonados con 1 a 6 átomos de carbono. Sustituyentes hidrocarbonados adecuados son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo, así como vinilo y alilo. En este sentido, no se consideran como sustituyentes los grupos $-(CR^1R^2)_n-NH_2$ y $-(CR^3R^4)_m-NH_2$.

Cyc puede ser un sistema de anillos a base de carbono e hidrógeno, también puede comprender otros átomos como miembros del anillo. Heteroátomos adecuados son nitrógeno y oxígeno. Si Cyc contiene átomos de nitrógeno, entonces éstos están sustituidos preferiblemente de forma terciaria.

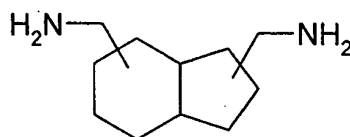
Cyc contiene preferiblemente como máximo 14 átomos de carbono.

Ejemplos de unidades cíclicas alifáticas Cyc son ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, pirrolidina, piperidina, piperazina, decahidronaftalina (= decalina), biciclo[2.2.1]heptano (= norbonano), 2,6,6-trimetilbiciclo[3.1.1]heptano (= pipano), biciclo[2.2.2]octano, biciclo[3.2.1]octano, biciclo[4.3.0]nonano y triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (= tetrahidrodiciclopentadieno).

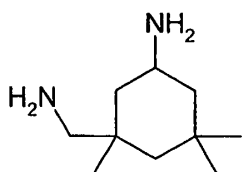
Ejemplos de diaminas constituidas a partir de ciclos de este tipo son TCD-diamina, 3(4),7(8)-bis(aminometil)biciclo[4.3.0]nonano, isoforondiamina, 1,8-diamino-p-mentano, 1,2-ciclohexandiamina, 1,3-diciclohexandiamina, 1,4-ciclohexandiamina o 1,4-bis-(3-aminopropil)-piperazina.



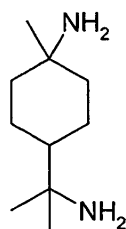
TCD-diamina



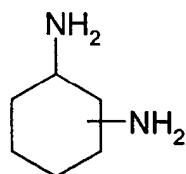
3(4),7(8)-bis(aminometil)biciclo[4.3.0]nonano



isoforondiamina

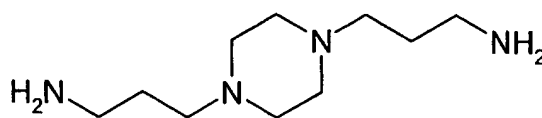


1,8-diamino-p-mentano



1,2-ciclohexandiamina

1,3-
1,4-



1,4-bis-(3-aminopropil)-piperazina

En una forma de realización preferida se reticulan las diaminas cíclicas alcoxiladas. La reticulación puede tener lugar tanto antes como también después de la alcoxilación. Por lo tanto, también es posible reticular primero y después alcoxilar las diaminas cíclicas todavía no alcoxiladas que son adecuadas como productos previos. También es posible reticular las diaminas cíclicas ya alcoxiladas.

Para la reacción de reticulación se prefieren particularmente los siguientes reticulantes: bisfenol-A-diglicidiléter, butan-1,4-dioldiglicidiléter, hexan-1,6-dioldiglicidiléter, etilenglicoldiglicidiléter, ciclohexandimetanoldiglicidiléter, resorcindiglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, gliceroltriglicidiléter, glicerolpropoxilatotriglicidiléter, poliglicerolpoliglicidiléter, p-aminofenoltriglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, pentaeritratetraglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter, aceite de ricino-triglicidiléter, diaminobifeniltetraglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, but-2-en-1,4-dioldiglicidiléter, perhidro-bisfenol-A-diglicidiléter.

En una forma de realización preferida, la etapa de reticulación se lleva a cabo antes de la alcoxilación con 0,1-1,0 mol, de manera particularmente preferida 0,2-0,8 mol del reticulante, referido a la diamina cíclica.

5 Las diaminas cíclicas reticuladas, obtenidas a partir de esta etapa de reticulación, se alcoxilan en esta forma de realización a continuación con uno o varios alcóxidos C₂-C₄, preferiblemente óxido de etileno (OE) u óxido de propileno (OP), presentándose las unidades de óxido de alquileo dispuestas de forma estadística o, como en el caso de una forma de realización preferida, a modo de bloques. La relación molar de OP a OE se encuentra preferiblemente entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 60:1 y 1:60, en particular entre 30:1 y 1:30.

10 En otra forma de realización preferida, la etapa de reticulación se lleva a cabo después de la propoxilación y antes de la etoxilación subsiguiente o bien después de la etoxilación y antes de la subsiguiente propoxilación de las diaminas cíclicas con 0,5-10, de manera particularmente preferida 0,8 a 8, en especial 1-5% en peso de reticulante, referido al alcoxilato. La relación de OP a OE se encuentra preferiblemente entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 60:1 y 1:60, en particular entre 30:1 y 1:30.

15 En otra forma de realización preferida, la etapa de reticulación se lleva a cabo después de la alcoxilación de las diaminas cíclicas con 0,5-10, de manera particularmente preferida 0,8 a 8, en especial 1-5% en peso de reticulante, referido al alcoxilato. La relación de OP a OE se encuentra preferiblemente entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 60:1 y 1:60, en particular entre 30:1 y 1:30.

Las diaminas cíclicas alcoxiladas, obtenidas después de la reticulación y alcoxilación, tienen preferiblemente un peso molecular de 500 a 200.000 unidades, en particular de 1000 a 100.000 unidades.

25 Las diaminas cíclicas alcoxiladas tienen, en una forma de realización preferida, un índice de agua de 10-26. El índice de agua es una cifra sin unidades y se determina conforme a la norma DIN EN 12836.

30 El índice de agua describe el valor HLB (siglas inglesas de equilibrio hidrófilo-lipófilo) de sustancias tensioactivas y es una medida de la solubilidad en agua de las diaminas cíclicas alcoxiladas. Un índice de agua elevado, mayor que 18, significa una buena solubilidad en agua, un índice de agua bajo, menor que 13, significa una buena solubilidad en aceite. El índice de agua depende de la relación del número de grupos OE a grupos OP. Las diaminas cíclicas alcoxiladas con un elevado índice de agua disocian, por lo general, emulsiones más rápidamente pero, no obstante, crean un agua separada con un mayor contenido en aceite. En el caso de un índice de agua bajo, la disociación tiene lugar, por lo general, de forma más lenta, pero para ello el contenido en aceite del agua separada es menor.

Un objeto preferido de la presente invención es el uso de diaminas cíclicas alcoxiladas, reticuladas, como disociadores para emulsiones de aceite/agua en la explotación del petróleo.

40 Para uso como disociadores de petróleo, las diaminas cíclicas alcoxiladas, reticuladas, se añaden a las emulsiones de agua en aceite, lo cual sucede preferiblemente en disolución. Como disolventes para las diaminas cíclicas alcoxiladas, reticuladas, se prefieren disolventes paraafínicos, aromáticos o alcohólicos. Las diaminas cíclicas alcoxiladas reticuladas se utilizan en cantidades de 0,0001 a 5, preferiblemente 0,0005 a 2, en particular 0,0008 a 1 y en especial 0,001 a 0,1% en peso, referido al contenido en aceite de la emulsión a disociar.

45 Ejemplos

Prescripción general 1: Reticulación de aminas antes de la alcoxilación

50 En un matraz de tres bocas de 500 ml con termómetro de contacto, agitador y refrigerador de reflujo se mezclaron 1 mol de diamina, 0,2 - 0,8 moles de reticulante y catalizador alcalino (índice alcalino final 0,5 - 3,5 mg de KOH/g). Bajo agitación, la mezcla de reacción se calentó escalonadamente en el espacio de tres horas hasta 120°C y, a continuación, se continuó la reacción a esta temperatura. La compleción de la reacción (por norma general al cabo de 3 - 4 horas) se determina mediante la determinación del índice de epóxido.

55 Prescripción general 2: Reticulación de la amina alcoxilada

En un matraz de tres bocas de 500 ml con termómetro de contacto, agitador y refrigerador de reflujo se mezclaron

1 mol de diamina, 1,0 – 5,0% en peso de reticulante y catalizador alcalino (índice alcalino final 0,5 mg de KOH/g). Bajo agitación, la mezcla de reacción se calentó escalonadamente hasta 120°C y, a continuación, se continuó la reacción a esta temperatura. La compleción de la reacción (por norma general al cabo de 6 - 8 horas) se determina mediante la determinación del índice de epóxido.

- 5 Prescripción general de la alcoxilación
- Etoxilación de amina reticulada
- 10 Las diaminas reticuladas, obtenidas según las prescripciones generales de reticulación 1 y 2 o sus oxopropilatos se incorporaron en un autoclave de vidrio de 1 l, y con disolución de metilato de sodio se ajustó un índice alcalino final de aprox. 2,5 mg de KOH/g de sustancia. El autoclave se inertizó con nitrógeno, se calentó hasta 135°C después de la muestra a presión y la presión en el autoclave se ajustó con nitrógeno hasta aprox. 0,8 - 1,0 bar. Después se aportó dosificadamente la cantidad deseada de óxido de etileno a como máximo 140°C, no debiendo rebasar la presión 4,5 bar. Después de la dosificación se continuó la reacción hasta constancia de presión como máximo a 140°C.

Propoxilación de amina reticulada

- 20 Las diaminas reticuladas, obtenidas según las prescripciones generales de reticulación 1 y 2 o sus oxoetilatos se incorporaron en un autoclave de vidrio de 1 l, y con disolución de metilato de sodio se ajustó un índice alcalino final de aprox. 1,5 mg de KOH/g de sustancia. El autoclave se inertizó con nitrógeno, se calentó hasta 125°C después de la muestra a presión y la presión en el autoclave se ajustó con nitrógeno hasta aprox. 0,8 - 1,0 bar. Después se aportó dosificadamente la cantidad deseada de óxido de propileno a como máximo 130°C, no debiendo rebasar la presión 3,5 bar. Después de la dosificación se continuó la reacción hasta constancia de presión como máximo a 130°C.

Etoxilación de amina no reticulada

- 30 Las diaminas o sus oxopropilatos se incorporaron en un autoclave de vidrio de 1 l, y con disolución de metilato de sodio se ajustó un índice alcalino final de aprox. 2,5 mg de KOH/g de sustancia. El autoclave se inertizó con nitrógeno, se calentó hasta 135°C después de la muestra a presión y la presión en el autoclave se ajustó con nitrógeno hasta aprox. 0,8 - 1,0 bar. Después se aportó dosificadamente la cantidad deseada de óxido de etileno a como máximo 140°C, no debiendo rebasar la presión 4,5 bar. Después de la dosificación se continuó la reacción hasta constancia de presión como máximo a 140°C.

Propoxilación de amina no reticulada

- 40 Las diaminas o sus oxoetilatos se incorporaron en un autoclave de vidrio de 1 l, y con disolución de metilato de sodio se ajustó un índice alcalino final de aprox. 1,5 mg de KOH/g de sustancia. El autoclave se inertizó con nitrógeno, se calentó hasta 125°C después de la muestra a presión y la presión en el autoclave se ajustó con nitrógeno hasta aprox. 0,8 - 1,0 bar. Después se aportó dosificadamente la cantidad deseada de óxido de propileno a como máximo 130°C, no debiendo rebasar la presión 3,5 bar. Después de la dosificación se continuó la reacción hasta constancia de presión como máximo a 130°C.

Tabla 1: TCD-diamina + butan-1,4-dioldiglicidiléter + OP + OE

Ejemplo	Relación molar amina a reticulante	mol de OP por cada mol de diamina	mol de OE por cada mol de diamina	Índice de agua
1	1:0.5	26	0	11,6
2	1:0.5	26	7,5	17,5
3	1:0.5	26	11	19,7
4	1:0.5	26	12,5	20,4
5	1:0.5	26	14	21,3
6	1:0.5	26	16	22,6
7	1:0.5	31	0	11,4
8	1:0.5	31	9	17
9	1:0.5	31	12	19,2
10	1:0.5	31	14	20,5
11	1:0.5	31	16,5	21,4
12	1:0.5	31	18,5	22,2
13	1:0.5	36	0	10,5
14	1:0.5	36	8	15,2
15	1:0.5	36	11	17,8
16	1:0.5	36	14	18,7
17	1:0.5	36	16	19,5
18	1:0.5	36	19	21,8
19	1:0.5	42	0	10,5
20	1:0.5	42	8,5	15,1
21	1:0.5	42	14	17,8
22	1:0.5	42	18,5	20,4

5 Tabla 2: Isoforondiamina + butan-1,4-dioldiglicidiléter + OP + OE

Ejemplo	Relación molar amina a reticulante	mol de OP por cada mol de diamina	mol de OE por cada mol de diamina	Índice de agua
23	1:0.5	20	0	13,1
24	1:0.5	20	6	17,5
25	1:0.5	20	8	18,1
26	1:0.5	20	10	21,1
27	1:0.5	39	0	13,2
28	1:0.5	39	12	14,7
29	1:0.5	39	18	16,3

Tabla 3: Isoforondiamina + bisfenol-A-diglicidiléter + OP + OE

Ejemplo	Relación molar amina a reticulante	mol de OP por cada mol de diamina	mol de OE por cada mol de diamina	Índice de agua
30	1:0.25	20	0	16,1
31	1:0.25	20	7	19,5
32	1:0.25	20	13	21,2
33	1:0.25	20	21	22,4

Tabla 4: TCD-diamina + OP + bisfenol-A-diglicidiléter + OE

Ejemplo	mol de OP por cada mol de diamina	% en peso de reticulante	mol de OE por cada mol de diamina	Índice de agua
34	20	2,5	29	22,8
35	20	2,5	43	23,7
36	20	5	25,5	22,3
37	20	5	38,5	23,0
38	40	2,5	16,5	15,2
39	40	2,5	53,5	23,2
40	40	2,5	76	24
41	40	5	20,5	16,1
42	40	5	44,5	22,9
43	40	5	68	24,5

5 Tabla 5: TCD-diamina + OP + OE + bisfenol-A-diglicidiléter

Ejemplo	mol de OP por cada mol de diamina	mol de OE por cada mol de diamina	% en peso de reticulante	Índice de agua
44	40	22	0	18,1
45	40	44	0	21,6
46	40	63	0	23,7
47	40	22	2,5	--*
48	40	44	2,5	--*
49	40	63	2,5	--*
50	60	22,5	0	15,4
51	60	31,5	0	19,5
52	60	38	0	25,5
53	60	21,5	2,5	--*
54	60	31,5	2,5	--*
55	60	38	2,5	--*

* En el caso de la reticulación final no se pudo llevar a cabo una determinación del índice de agua

10 Determinación de la eficacia de disociación de disociadores de emulsión de petróleo

- Para la determinación de la eficacia de un disociador de emulsión se determinó la separación de agua a partir de una emulsión de petróleo crudo por unidad de tiempo, así como la deshidratación del petróleo. Para ello, en vasos disociadores (matraces de vidrio aforados, atornillables que terminan en forma de cono) se introdujeron en cada caso 100 ml de la emulsión de petróleo crudo, en cada caso se aportó dosificadamente una cantidad definida del disociador de emulsión con una micropipeta justo por debajo de la superficie de la emulsión de aceite, y el disociador se incorporó por mezcladura en la emulsión mediante intensa agitación. Después, los vasos disociadores se colocaron en un baño de atemperación y se vigiló la separación de agua.
- Una vez finalizada la disociación de la emulsión se tomaron muestras del petróleo de la parte superior del vaso disociador (el denominado aceite superior). Un vasito de centrifuga de 15 ml (aforado) se llena con 5 ml de Shellsol® A 150 ND y 10 ml de muestra de petróleo, el vasito se agita manualmente con el fin de conseguir una mezcladura a fondo y, a continuación, se centrifuga a 1500 rpm durante 5 minutos. Después de la centrifugación se observan en el vasito de la centrifuga 3 fases, una fase acuosa transparente, una fase de emulsión parda y una fase de petróleo negra. Los volúmenes leídos de la fase acuosa o bien de la fase de emulsión se multiplican por un factor de 10, y los valores así determinados se indican como % de agua y % de emulsión. El resto hasta 100% es la fase de petróleo. Se presenta una desemulsión particularmente buena cuando la suma a base de % de agua y % de emulsión sea lo más pequeña posible. En comparación de dos sumas iguales a base de % de agua y % de emulsión, se prefiere que la porción de % de agua sea lo mayor posible. De este modo se pudieron valorar los nuevos disociadores después de la separación del agua así como de la deshidratación del petróleo. La calidad del agua separada se evaluó mediante un observador experimentado. Significan

- el símbolo "+", que el agua separada es transparente
- el símbolo "O", que el agua separada es turbia
- el símbolo "-", que el agua separada no es transparente debido a la inclusión de petróleo

5

Efecto disociador de los disociadores descritos

Origen de la emulsión de petróleo crudo: Hebertshausen, Alemania

Contenido en agua de la emulsión: 48%

10 Temperatura del desemulsionante: 50°C

La Tabla 6 indica la eficacia de las diaminas cíclicas alcoxiladas en calidad de disociadores de emulsión en comparación con Dissolvan V 5252-1c y Dissolvan V 5566-1c (100 ppm). Se representa la separación de agua en ml después del tiempo indicado.

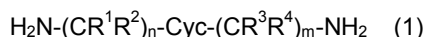
15

Tabla 6: Eficacia de disociación

Ejemplo	Producto del Ejemplo	Separación de agua [ml] después del tiempo indicado [min]					% de agua	% de emulsión	Agua
		10	20	30	60	120			
56	10	1	8	21	39	44	2	0	+
57	24	0,5	4	16	40	42	1	1	o
58	25	4	17	28	40	42	1,5	1	o
59	34	0,5	4	17	30	32	0,5	0,5	+
60	35	1,5	8	20	38	46	1	0	+
61	36	0,5	2	12	34	36	1	1	+
62	38	6	28	40	44	46	2	0	+
63	41	2	15	32	42	46	2	0	+
64	44	2	14	42	42	46	2,5	0	+
65	45	0,5	3	10	36	38	1	1	o
66	47	3	28	43	45	46	2,5	0	+
67	48	0,5	2	6	34	36	0,5	2	o
68	50	0,5	14	34	44	48	1	0	+
69	51	2	12	33	43	46	1	0	+
70	53	23	30	33	45	46	0,5	1,5	+
71	54	3	17	30	42	44	1,5	0,5	+
72 (C)	Dissolvan® V 5252-1c	1	5	33	40	44	2	1	+
73 (C)	Dissolvan® V 5566-1c	22	36	42	45	48	0,5	2,5	o

REIVINDICACIONES

1.- Uso de diaminas cíclicas acoxiladas, cuyos grupos reactivos están alcoxilados con al menos un óxido de alquileo C_2 a C_4 , y cuyo grado de alcoxilación medio oscila entre 1 y 200 unidades de óxido de alquileo por grupo reactivo, y en donde la diamina cíclica corresponde a la fórmula (1)



en donde

Cyc representa una unidad mono-, di- o tri-cíclica alifática que en total contiene 4-20 átomos de carbono,

R^1, R^2, R^3, R^4 , independientemente uno de otro, representan H o metilo,

n representa un número de 0 a 3,

m representa un número de 0 a 3,

en cantidades de 0,0001 a 5% en peso, referido al contenido en aceite de la emulsión a disociar, para la disociación de emulsiones de agua en aceite.

2.- Uso según la reivindicación 1, en donde las diaminas cíclicas alcoxiladas están reticuladas.

3.- Uso según la reivindicación 2, en donde la reticulación tiene lugar antes de la alcoxilación con glicidiléteres multifuncionales, y la relación molar de glicidiléter multifuncional a diamina cíclica es 0,2 - 0,8.

4.- Uso según la reivindicación 2 y/o 3, en donde la reticulación tiene lugar con glicidiléteres multifuncionales en el caso de una alcoxilación a modo de bloques entre los distintos bloques.

5.- Uso según la reivindicación 2 y/o 4, en donde la reticulación tiene lugar después de la alcoxilación con glicidiléteres multifuncionales.

6.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 3 a 5, en donde el glicidiléter multifuncional se emplea con 1 - 5% en peso, referido a la diamina alcoxilada.

7.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 2 a 6, en donde el reticulante se elige de bisfenol-A-diglicidiléter, butan-1,4-dioldiglicidiléter, hexan-1,6-dioldiglicidiléter, etilenglicoldiglicidiléter, ciclohexandimetanoldiglicidiléter, resorcindiglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, gliceroltriglicidiléter, glicerolpropoxilatotriglicidiléter, poliglicerolpoliglicidiléter, p-aminofenoltriglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, pentaeritratetraglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter, aceite de ricino-triglicidiléter, diaminobifeniltetraglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, but-2-en-1,4-dioldiglicidiléter, perhidro-bisfenol-A-diglicidiléter.

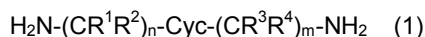
8.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en calidad de óxidos de alquileo se emplean óxido de propileno y óxido de etileno, siendo la relación de las unidades de óxido de propileno a las unidades de óxido de etileno en la diamina cíclica alcoxilada entre 30:1 y 1:30.

9.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el grado de alcoxilación medio por grupo reactivo oscila entre 3 y 100.

10.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en donde las diaminas cíclicas alcoxiladas tienen un peso molecular de 1000 a 100.000 unidades.

11.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 y 6 a 10, en donde las diaminas cíclicas alcoxiladas presentan un índice de agua de 10 a 26.

12.- Diaminas cíclicas alcoxiladas, cuyos grupos reactivos están alcoxilados con al menos un óxido de alquileo C_2 a C_4 , y cuyo grado de alcoxilación medio oscila entre 3 y 100 unidades de óxido de alquileo por grupo reactivo y que presentan un peso molecular medio numérico de 1000 a 100.000 g/mol, y en donde la diamina cíclica corresponde a la fórmula (1)



en donde

Cyc representa una unidad mono-, di- o tri-cíclica alifática que en total contiene 4-20 átomos de carbono,

5 R^1, R^2, R^3, R^4 , independientemente uno de otro, representan H o metilo,

n representa un número de 0 a 3,

m representa un número de 0 a 3,

que están reticuladas, y en donde el reticulante se elige de bisfenol-A-diglicidiléter, butan-1,4-dioldiglicidiléter, hexan-1,6-dioldiglicidiléter, etilenglicoldiglicidiléter, ciclohexandimetanoldiglicidiléter, resorcindiglicidiléter, gliceroldiglicidiléter, gliceroltriglicidiléter, glicerolpropoxilatotriglicidiléter, poliglicerolpoliglicidiléter, p-aminofenoltriglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, pentaeritratetraglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter, aceite de ricino-triglicidiléter, diaminobifeniltetraglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, but-2-en-1,4-dioldiglicidiléter, perhidro-bisfenol-A-diglicidiléter.

15 13.- Procedimiento para la disociación de una emulsión de agua en aceite, en el que a la emulsión se añade 0,0001 a 5% en peso, referido al peso de la emulsión, de al menos una diamina cíclica alcoxilada, que presenta un peso molecular medio numérico de 1000 a 100.000 g/mol, cuyos grupos reactivos están alcoxilados con al menos un óxido de alquileo C_2 a C_4 , de modo que el grado de alcoxilación medio oscila entre 3 y 100 unidades de óxido de alquileo por grupo reactivo, y en donde la diamina cíclica corresponde a la fórmula (1)



en donde

Cyc representa una unidad mono-, di- o tri-cíclica alifática que en total contiene 4-20 átomos de carbono,

25 R^1, R^2, R^3, R^4 , independientemente uno de otro, representan H o metilo,

n representa un número de 0 a 3,

m representa un número de 0 a 3.