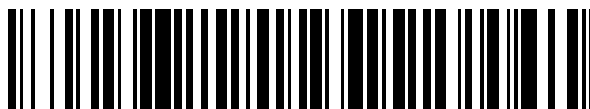


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 510**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14	(2006.01) C10L 1/238	(2006.01)
C10L 1/198	(2006.01) C10L 1/2383	(2006.01)
C10L 10/00	(2006.01) C10L 1/2387	(2006.01)
C10L 10/18	(2006.01)	
C10G 33/04	(2006.01)	
C10L 1/16	(2006.01)	
C10L 1/188	(2006.01)	
C10L 1/189	(2006.01)	
C10L 1/23	(2006.01)	
C10L 1/233	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2014** **PCT/EP2014/064012**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015** **WO15003961**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2014** **E 14734815 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 3019579**

54 Título: **Uso de un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo para mejorar o aumentar la separación del agua de los combustibles de gasolina**

30 Prioridad:

12.07.2013 EP 13176284

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BÖHNKE, HARALD;
VÖLKEL, LUDWIG y
WALTER, MARC

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 728 510 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

Uso de un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo para mejorar o aumentar la separación del agua de los combustibles de gasolina

5 La presente invención se refiere al uso de un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo que comprende al menos un sustituyente hidrocarbilo desde 10 a 3000 átomos de carbono para mejorar o aumentar la separación de agua de combustibles de gasolina que comprenden (B) al menos un aditivo con acción detergente.

10 Los combustibles diésel tales como los destilados medios, por ejemplo, los gasóleos, combustibles para reactores, así como, combustibles de gasolina a menudo contienen pequeñas cantidades de agua, por lo general en la región desde varias partes por millón hasta varios por ciento en peso, debido a la condensación de agua en los combustibles diésel fríos o los combustibles de gasolina y en los tanques y tuberías de almacenamiento durante el transporte y el almacenamiento. Esta cantidad de agua se separa en parte como una capa en la parte inferior del tanque de almacenamiento y en parte se emulsiona en el combustible diésel o gasolina. La presencia de agua no es deseada, ya que puede causar graves problemas en el transporte y en el uso en motores de combustión y dispositivos de calefacción.

15 La Solicitud de Patente Alemana 1 645 705 abierta a inspección pública (1) divulga el uso de amidas de ácidos carboxílicos para reducir la turbidez de las mezclas de hidrocarburos, por ejemplo, aceite de calefacción y combustible diésel. No se dan pistas sobre posibles interacciones o interacciones sinérgicas de dichas amidas con aditivos adicionales de rendimiento del destilado medio, tales como aditivos con acción detergente o aditivos adicionales con acción de reducción de la turbidez. Como la instrucción de (1) se refiere a reducir la turbidez de las mezclas de hidrocarburos, es decir, para eliminarlas generando emulsiones de hidrocarburos y agua, tal solución técnica solo puede funcionar con cantidades relativamente pequeñas de agua; este procedimiento fallará con mayores cantidades de agua.

25 La Solicitud de Patente China 102277212 A (2) se refiere a un aditivo de alto rendimiento para diésel que es una mezcla de ácidos grasos de aceite alto, una amida de ácido oleico y una imidazolina de ácido nafténico. El dicho aditivo de tres componentes se recomienda como agente emulsionante para reducir la turbidez y limpiar gasóleo. Al igual que en (1) anterior, no se da ninguna pista a posibles interacciones o interacciones sinérgicas de las dichas amidas con aditivos adicionales de rendimiento del destilado medio, tales como aditivos con acción detergente o aditivos adicionales con acción de reducción de la turbidez. Como la instrucción de (2) también se refiere a reducir la turbidez del gasóleo, es decir, para eliminarlos mediante la generación de emulsiones de hidrocarburos y agua, tal solución técnica solo puede funcionar con cantidades relativamente pequeñas de agua; este procedimiento fallará con mayores cantidades de agua.

30 La Patente de los Estados Unidos No. 4 129 508 (3) divulga productos de reacción de ácidos succínicos sustituidos con hidrocarbilo o sus anhídridos con polialquilenglicoles o sus monoéteres, sales de metales alcalinos orgánicos y aminas alcoxiladas. Tales productos de reacción actúan como desemulsionantes en combustibles como el combustible diésel.

La Solicitud de Patente Canadiense 2 027 269 (4) divulga productos de reacción de ácidos alquenil o alquilsuccínicos o sus anhídridos, que presentan a lo sumo 32 átomos de carbono en el sustituyente alquenilo o alquilo, respectivamente, con alquiléter diaminas. Tales productos de reacción actúan como agentes de reducción de la turbidez en combustibles de hidrocarburo.

40 La Patente de los Estados Unidos No. 3,304,162 divulga un combustible diésel destilado de petróleo que contiene una cantidad menor de una mezcla de dímero de ácido linoleico y N-(3-dimetilaminopropil) oleamida suficiente para estabilizar dicho combustible diésel contra el deterioro.

45 La solicitud de patente europea EP-A-2 976 411, publicada el 25.09.2014 como Solicitud Internacional WO-A-2014/146928, divulga el uso de (A) un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo que comprende al menos un sustituyente hidrocarbilo desde 10 a 3000 átomos de carbono para mejorar o aumentar la separación del agua de los combustibles que comprenden (B) al menos un aditivo con acción detergente. En una realización preferente, el ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo es un ácido poliisobutenilsuccínico con un sustituyente poliisobutenilo que comprende desde 20 a 200 átomos de carbono.

50 La "eliminación de la turbidez" como se menciona en varios de los documentos citados anteriormente y como se entiende en general en la técnica, significará la depuración de hidrocarburos que contienen agua o gasóleo, respectivamente, generando emulsiones de hidrocarburo-agua claras ("emulsificación") y no incluye la separación del agua en una fase separada ("desemulsificación"), permitiendo de este modo eliminar el agua mediante la separación de fases.

55 Existe la necesidad de separar también mayores cantidades de agua de los combustibles diésel y combustibles de gasolina usando un aditivo apropiado que sea capaz de eliminar completa o prácticamente completamente el agua de los combustibles y combustibles de gasolina. Tales aditivos deben interactuar con otros aditivos de rendimiento presentes en los combustibles diésel o combustibles de gasolina de una manera ventajosa. Especialmente, debe

contrarrestarse la tendencia de los aditivos modernos con acción detergente para apoyar la formación no deseada y la estabilización de las emulsiones de combustible diésel-agua o las emulsiones de gasolina-agua.

De acuerdo con lo anterior, se ha encontrado el uso definido anteriormente de un ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo para mejorar o aumentar la separación de agua a partir de combustibles de gasolina que comprenden uno o más aditivos con acción detergente.

Según la presente invención, el agua presente en los combustibles de gasolina se separa como una capa en la parte inferior de un dispositivo de separación y, en lo sucesivo, se puede eliminar fácilmente. El contenido de agua en los combustibles de gasolina que se puede eliminar de esta manera es normalmente desde aproximadamente 200 ppm en peso a aproximadamente 10% en peso, especialmente desde aproximadamente 1000 ppm en peso a aproximadamente 5% en peso. El agua de emulsión en el combustible de gasolina por interacción con el ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo ocurre solo en una cantidad menor despreciable.

Según la presente invención, el ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo mejora y completa la separación de fases del agua de los combustibles de gasolina que se produce con mayores cantidades de agua presente en los combustibles de gasolina ya sin ningún aditivo de rendimiento, pero de manera incompleta. Adicionalmente, (A) refuerza la separación de fases del agua de los combustibles de gasolina si otros aditivos activos de superficie, especialmente ciertos agentes de reducción de la turbidez disponibles comercialmente, ya están presentes en los combustibles de gasolina. Sorprendentemente, la interacción entre (A) y ciertos agentes de reducción de la turbidez disponibles en el mercado que son aditivos emulsionantes naturales también conduce a una acción mejorada de desemulsificación y de separación de la fase acuosa.

El ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo se aplica en forma de ácido libre, es decir, están presentes dos grupos COOH, o en forma de anhídrido que puede ser un anhídrido intramolecular. En menor medida, algunas de las funciones carboxílicas pueden estar presentes en forma de sal, por ejemplo, como sales de metales alcalinos o álcali o como sales de amonio o de amonio sustituido, dependiendo del valor de pH de la fase líquida. Se puede usar una sola especie de ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo o una mezcla de diferentes ácidos (A) dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo.

El sustituyente hidrocarbilo para los presentes ácidos dicarboxílicos presenta desde 20 a 200 átomos de carbono. El sustituyente hidrocarbilo puede estar saturado o insaturado.

Tales sustituyentes hidrocarbilo se producen sintéticamente mediante oligomerización o polimerización de isobuteno.

En la realización reivindicada, el al menos un sustituyente hidrocarbilo de (A) es un sustituyente poliisobutenilo que comprende desde 20 a 200, preferiblemente desde 24 a 160, más preferiblemente desde 28 a 140, más preferiblemente desde 32 a 100 átomos de carbono. Como alternativa al considerar una posible distribución de especies de polímeros homólogos, la longitud del sustituyente poliisobutenilo se puede definir por su peso molecular promedio en número (M_n) desde 300 a 2800, preferiblemente desde 350 a 2300, más preferiblemente desde 400 a 2000, más preferiblemente desde 450 a 1400; tales números de M_n normalmente se relacionan con una polidispersidad (M_w/M_n) desde 1,1 a 4, preferiblemente desde 1,3 a 2,5. Un sustituyente poliisobutenilo típico comprende desde 60 a 80 átomos de carbono o se define por un peso molecular promedio en número desde 850 a 1150.

Dependiendo de la manera de sintetizar el ácido dicarboxílico sustituido con poliisobutenilo y la unión del sustituyente poliisobutenilo a la molécula de ácido dicarboxílico, es decir al grupo en puente entre las dos funciones carboxílicas, el sustituyente poliisobutenilo puede estar saturado, por ejemplo al unir un haluro de poliisobutilo a un ácido dicarboxílico olefinicamente insaturado (tal como el ácido maleico o el anhídrido maleico), o puede contener un doble enlace olefínico junto al enlace con la molécula de ácido dicarboxílico, por ejemplo, al unir una molécula de poliisobuteno con un doble enlace terminal a un ácido dicarboxílico olefinicamente insaturado (tal como el ácido maleico o el anhídrido maleico) a través de la reacción.

El propio ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo es un ácido succínico sustituido con poliisobutenilo.

En la realización reivindicada, el ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo es un ácido poliisobutenilsuccínico con un sustituyente poliisobutenilo que comprende desde 20 a 200, preferiblemente desde 24 a 160, más preferiblemente desde 28 a 140, más preferiblemente desde 32 a 100 átomos de carbono o, como alternativa, con un poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número (M_n) desde 300 a 2800, preferiblemente desde 350 a 2300, más preferiblemente desde 400 a 2000, más preferiblemente desde 450 a 1400. Tal ácido poliisobutenilsuccínico preferido también se puede aplicar según la presente invención en forma de anhídrido poliisobutenilsuccínico.

Los ácidos poliisobutenilsuccínicos con dos funciones de COOH libres que son apropiadas para el uso de la separación de agua según la presente invención se pueden preparar fácilmente en una sustancia seca por hidrólisis de los anhídridos correspondientes, es decir, simplemente mezclando dichos anhídridos con la cantidad equimolar de agua y calentando hasta una temperatura desde aproximadamente 70°C a aproximadamente 120°C, durante un período de tiempo suficiente (a menudo desde 2 a 20 horas).

En una realización preferente, uno o ambos, preferiblemente un grupo ácido carboxílico del compuesto (A) puede ser la sal de sales de amonio sustituidas. Se prefieren las sales de amonio cuaternario en las que la suma de los átomos de carbono en los cuatro sustituyentes es al menos 10, preferiblemente al menos 12, más preferiblemente al menos 14, y más preferiblemente al menos 16.

- 5 Los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C₁ a C₂₀, 2-hidroxi-alquilo C₂ a C₂₀, arilo C₆ a C₁₄, heteroarilo C₅ a C₁₄, aralquilo C₇ a C₁₄ y ω-hidroxi-polioxi-alquilenos C₂ a C₅₀. Preferiblemente, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C₁ a C₂₀, 2-hidroxi-alquilo C₂ a C₂₀, y ω-hidroxi-polioxi-alquilenos C₂ a C₅₀.

- 10 Ejemplos de tales sustituyentes son metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sek-butilo, tert-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo, 2-hidroxi-butilo, óxido de polietileno que lleva de 2 a 20 unidades de óxido de etileno, y poli óxido de propileno que lleva de 2 a 20 unidades de óxido de propileno.

Las sales de amonio sustituido preferidas son aquellas que se pueden obtener mediante la reacción de una amina terciaria con un epóxido, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno.

- 15 Tales aminas terciarias son preferiblemente aminas grasas de dimetilo que llevan de 6 a 22 átomos de carbono u óxidos de polialquilenos que llevan de 2 a 20 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno que comienzan con dimetilamina, dietilamina, morfolina, piperidina o pirrolidina.

- 20 Los aditivos con acción detergente del componente (B) se refieren, en el contexto de la presente invención, a aquellos compuestos cuyo efecto en un motor de combustión interna o en un dispositivo de calefacción, especialmente en un motor de encendido por compresión o en un motor de encendido por chispa, tales como un motor diésel o un motor de gasolina, consiste predominantemente o al menos esencialmente en eliminar y/o prevenir depósitos, especialmente en los inyectores o en el sistema de admisión de los motores. Por lo tanto, tales "detergentes" o "aditivos con acción detergente" también se denominan "aditivos de control de depósitos". Los detergentes son preferiblemente sustancias anfífilas que tienen al menos un radical hidrocarbilo hidrófobo que
25 tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, especialmente de 300 a 5000, y en particular de 500 a 2500, y al menos una unidad estructural polar.

En una realización preferente de la presente invención, el al menos un componente aditivo con acción (B) detergente se selecciona de

- 30 (i) compuestos con restos derivados de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido;
(ii) compuestos nitrogenados cuaternizados en presencia de un ácido o de una manera libre de ácido, obtenibles mediante la adición de un compuesto que comprende al menos un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno reactivo con un anhídrido y adicionalmente al menos un grupo amino cuaternizable en un compuesto de anhídrido policarboxílico y posterior cuaternización;
35 (iii) politetrahidrobenzoxazinas y bistetrahidrobenzoxazinas,
(iv) poliisobutenilo monoaminas y poliisobutenilo poliaminas;
(v) compuestos de polioxi-alquilenos C₂ a C₄ terminados por grupos mono o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas.

- 40 Los componentes aditivos (B) pueden comprender una sola especie de grupos (i), (ii), (iii), (iv) o (v) o una mezcla de diferentes especies de uno de los grupos (i) a (v) o una mezcla de diferentes especies de varios grupos (i) a (v).

- Los aditivos (i) que comprenden restos que se derivan de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son preferiblemente derivados correspondientes de anhídrido poliisobutenilsuccínico, que se pueden obtener por reacción de poliisobuteno convencional o de alta reactividad con M_n = 300 a 5000, en particular con M_n = 500 a 2500, con anhídrido maleico por vía térmica o a través del poliisobuteno clorado. De particular interés en este contexto son los derivados con poliaminas alifáticas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Los restos con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son, por ejemplo, grupos ácido carboxílico, amidas ácidas, amidas ácidas de di o poliaminas, que, así como, la función amida, también tienen grupos amina libres, derivados de ácido succínico con un ácido y una función amida, carboxiimidazoles con monoaminas, carboxiimidazoles con di o poliaminas, que, así como, la función imida, también tienen
50 grupos de amina libre, y diimidazoles, que se forman por la reacción de di- o poliaminas con dos derivados del ácido succínico. Tales aditivos para combustible se describen especialmente en el documento US-A 4 849 572.

Los compuestos de nitrógeno cuaternizados en presencia de un ácido o de una manera libre de ácido según el grupo (ii) anterior se pueden obtener mediante la adición de un compuesto que comprende al menos un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno reactivo con un anhídrido y adicionalmente al menos un grupo amino cuaternizable en

un compuesto de anhídrido policarboxílico y la posterior cuaternización, especialmente con un epóxido, por ejemplo estireno u óxido de propileno, en ausencia de ácido libre, como se describe en el documento WO 2012/004300, o con un éster carboxílico, por ejemplo oxalato de dimetilo o salicilato de metilo. Los compuestos apropiados que tienen al menos un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno reactivo con anhídrido y adicionalmente al menos un grupo amino cuaternizable son especialmente poliaminas que tienen al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo amino terciario. Los anhídridos policarboxílicos útiles son especialmente ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, que tienen un sustituyente hidrocarbilo de cadena relativamente larga, preferiblemente que tienen un peso molecular promedio en número M_n para el sustituyente hidrocarbilo de 200 a 10.000, en particular de 350 a 5000. Dicho compuesto de nitrógeno cuaternizado es, por ejemplo, el producto de reacción, obtenido a 40°C, de anhídrido poliisobutenilsuccínico, en el que el radical poliisobutenilo tiene por lo general un M_n de 1000, con 3-(dimetilamino)propilamina, que constituye una monoamida de poliisobutenilsuccínica y que posteriormente está cuaternizada con oxalato de dimetilo o salicilato de metilo o con óxido de estireno u óxido de propileno en ausencia de ácido libre.

Otros compuestos nitrogenados según el grupo (ii) anterior se describen en

WO 2006/135881 A1, página 5, línea 13 a página 12, línea 14;

WO 10/132259 A1, página 3, línea 28 a página 10, línea 25;

WO 2008/060888 A2, página 6, línea 15 a página 14, línea 29;

WO 2011/095819 A1, página 4, línea 5 a página 9, línea 29;

GB 2496514 A, párrafo [00012] a párrafo [00041];

WO 2013/117616 A1, página 3, línea 34 a página 11, línea 2;

la Solicitud de Patente Europea no Publicada con el número de archivo 13172841.2, fecha de solicitud 19 de junio de 2013, página 3, línea 14 a página 5, línea 9;

la Solicitud de Patente Europea no Publicada con el número de archivo 13171057.6, fecha de solicitud 7 de junio de 2013, página 5, líneas 28 a 35 y página 13, línea 8 a página 17, línea 28;

la Solicitud de Patente Europea no Publicada con el número de archivo 13185288.1, fecha de solicitud 20 de septiembre de 2013, página 4, línea 35 a página 5, línea 10 y página 13, línea 27 a página 21, línea 2; la Solicitud de Patente Internacional no Publicada con el número de archivo PCT/EP2013/072169, fecha de solicitud 23 de octubre de 2013, página 5, línea 18 a página 6, línea 18 y página 15, línea 26 a página 19, línea 17;

WO 2013/064689 A1, página 18, línea 16 a página 29, línea 8; y

WO 2013/087701 A1, página 13, línea 25 a página 19, línea 30.

En el documento WO 2012/076428 se describen politetrahidrobenzoxazinas y bistetrahidrobenzoxazinas según el grupo (iii) anterior. Tales politetrahidro-benzoxazinas y bistetrahidrobenzoxazinas se pueden obtener haciendo reaccionar sucesivamente, en una primera etapa de reacción, una alquilendiamina de C_1 a C_{20} que tiene dos funciones amino primarias, por ejemplo, 1,2-etilendiamina, con un aldehído de C_1 a C_{12} , por ejemplo, formaldehído y un alcohol de C_1 a C_8 a una temperatura de 20 a 80°C con eliminación y remoción de agua, donde tanto el aldehído como el alcohol se pueden usar cada uno en más del doble de la cantidad molar, especialmente en cada caso en 4 veces la cantidad molar, en proporción con la diamina, en una segunda etapa de reacción haciendo reaccionar el producto de condensación obtenido de este modo con un fenol que porta al menos un sustituyente de cadena larga que tiene 6 a 3000 átomos de carbono, por ejemplo un radical tert-octilo, n-nonilo, n-dodecilo o poliisobutilo que tiene un M_n de 1000, en una proporción estequiométrica con respecto a la alquilendiamina originalmente usada de 1,2:1 a 3:1 a una temperatura de 30 a 120°C y opcionalmente en una tercera etapa de reacción, calentamiento de la bistetrahidrobenzoxazina obtenida de este modo a una temperatura de 125 a 280°C, durante al menos 10 minutos.

Las poliisobutenilo monoaminas y las poliisobutenilo poliaminas según el grupo (iv) anterior se basan preferiblemente en poliisobutenos que comprenden al menos aproximadamente el 20%, preferiblemente al menos el 50% y más preferiblemente al menos el 70% del isómero de metilvinilideno más reactivo. Los poliisobutenos apropiados incluyen aquellos preparados usando catalizadores BF_3 . La preparación de tales poliisobutenos en los que el isómero de metilvinilideno comprende dicho porcentaje tan alto de la composición total se describe, por ejemplo, en los documentos US-A 4,152,499 y US-A 4,605,808.

Los ejemplos de poliisobutenos apropiados que tienen dicho alto contenido de metilvinilideno incluyen UI-travis® 30, un poliisobuteno que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 1300 g/mol y un contenido de metilvinilideno de aproximadamente el 74%, y Ultravis® 10, un poliisobuteno de peso molecular de 950 g/mol que tiene un contenido de metilvinilideno de aproximadamente 76%, ambos disponibles en British Petroleum.

Otro ejemplo de un poliisobuteno apropiado que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 1000 y un alto contenido de metilvinilideno es Glissopal® 1000, disponible en BASF SE.

El componente de amina de las poliisobutenilo monoaminas o poliaminas se puede derivar de amoníaco, una monoamina o una poliamina. El componente de monoamina o poliamina comprende aminas que tienen desde 1 a aproximadamente 12 átomos de nitrógeno de amina y desde 1 a 40 átomos de carbono. La proporción de carbono a nitrógeno puede estar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 10:1. Generalmente, la monoamina contendrá desde 1 a aproximadamente 40 átomos de carbono y la poliamina contendrá desde 2 a aproximadamente 12 átomos de nitrógeno de amina y desde 2 a aproximadamente 40 átomos de carbono. El componente de amina puede ser un producto único puro o una mezcla de compuestos que tienen una cantidad mayoritaria de la amina designada.

Cuando el componente de amina es una poliamina, preferiblemente será una polialquilenpoli-amina. Preferiblemente, el grupo alquileo contendrá de 2 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente desde 2, 3 o 4 átomos de carbono. Los ejemplos de tales poliaminas incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina. Una poliisobutenilo monoamina preferida es el producto obtenido por hidroformilación y posterior aminación reductora con amoníaco de un poliisobuteno que tiene un alto contenido de metilvinilideno, especialmente de al menos el 50% y más preferiblemente al menos el 70%. La preparación de las dichas poliisobutenilo poliaminas o monoaminas se describe por ejemplo en detalle en el documento EP-A 0 244 616.

El peso molecular promedio en número (M_n) de las poliisobutenilo monoaminas o poliaminas usadas en la presente invención está a menudo en el intervalo desde 500 a 2.500 g/mol, por lo general aproximadamente 550, aproximadamente 750, aproximadamente 1000 o aproximadamente 1.300 g/mol. Un intervalo preferido para el peso molecular promedio en número de las poliisobutenilo monoaminas o poliisobutenilo poliaminas es de 550 a 1000 g/mol. Las poliisobutenilo monoaminas o poliaminas en su mayoría no son productos puros únicos, sino más bien mezclas de compuestos que tienen pesos moleculares promedio en número como se indicó anteriormente. Generalmente, el intervalo de pesos moleculares será relativamente estrecho y tendrá un máximo cerca del peso molecular indicado.

Los compuestos de polioxi alquileo C_2 - C_4 terminados por grupos mono o poliamino y que tienen al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas, según el grupo (v) anterior, son preferiblemente polieteraminas que se pueden obtener por reacción de alcoholes de C_2 a C_{60} , alcanodíoles de C_6 a C_{30} , mono- o di-alquilaminas de C_2 a C_{30} , alquilciclohexanoles de C_1 a C_{30} o alquilfenoles de C_1 a C_{30} con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de los poliéteres como intermediarios, mediante la posterior aminación reductora con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en particular en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4 877 416. Ejemplos típicos de aditivos del grupo (v) son butoxilatos de tridecanol, butoxilatos de isotridecanol, butoxilatos de fenol isononil y butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol que posteriormente se hacen reaccionar con amoníaco.

Dentro del alcance de la presente invención, el ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo se usa preferiblemente junto con compuestos con restos derivados de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (i) solo o junto con poliisobutenilo monoaminas o poliisobutenilo poliaminas (iv) solo o junto con una mezcla de compuestos con restos derivados de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (i) y poliisobutenilo monoaminas o poliisobutenilo poliaminas (iv) para el componente (B) en el caso de combustibles de gasolina.

Adicionalmente, el presente ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo y el al menos un aditivo con acción detergente para el componente (B) presentan un rendimiento superior, incluso en el sentido de sinergismo, para mejorar y/o aumentar la separación del agua de los combustibles de gasolina, cuando se aplica junto con al menos un aditivo eliminador de la turbidez que presenta acción emulsionante por sí solo cuando se usa solo como componente (C) aditivo seleccionado de

(C1) copolímeros de alcoxilación de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y/u otros óxidos, por ejemplo, resinas basadas en epoxi;

(C2) resinas de fenol formaldehído alcoxiladas.

Los componentes (C1) y (C2) del aditivo eliminador de la turbidez son productos normalmente disponibles comercialmente, por ejemplo, los productos de aditivo eliminador de la turbidez disponibles de Baker Petrolite con el nombre de la marca Tolad® tales como Tolad® 2898, 9360K, 9348, 9352K, 9327 o 286K.

En una realización preferente adicional, adicionalmente los combustibles de gasolina pueden comprender como componente (F) aditivo al menos un aceite portador que está sustancialmente libre de nitrógeno, seleccionado de aceites portadores sintéticos y aceites minerales. Tal aceite portador no volátil, soluble en combustible, se usa especialmente como parte necesaria de los sistemas de aditivos para combustible de gasolina y los concentrados de aditivo para combustible de gasolina en combinación con poliisobutenilo monoaminas y poliaminas (iv) y con polieteraminas (v) para el componente (B) aditivo. El aceite portador del componente (F) puede ser un aceite

sintético o un aceite mineral; para la presente invención, un aceite de petróleo refinado también se entiende como un aceite mineral.

El aceite portador del componente (F) se emplea por lo general en cantidades que varían desde aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 ppm en peso del combustible de gasolina, preferiblemente desde 100 a 800 ppm del combustible de gasolina. Preferiblemente, la proporción del aceite (F) portador con el componente (B) aditivo variará de 0,35:1 a 10:1, por lo general de 0,4:1 a 2:1.

Los ejemplos de aceites portadores minerales apropiados son, en particular, aquellos de la clase de viscosidad Solvent Neutral (SN) 500 a 2000, así como, hidrocarburos aromáticos y paraafínicos y alcoxilalcanoles. Otro aceite portador mineral útil es una fracción conocida como "aceite hidrocrackeo" que se obtiene a partir de aceite mineral refinado (punto de ebullición de aproximadamente 360 a 500°C; puede obtenerse a partir de aceite mineral natural que se isomeriza, se libera de componentes de parafina y se hidrogena bajo alta presión).

Los ejemplos de aceites portadores sintéticos que se pueden usar para la presente invención son polímeros de olefinas con un peso molecular promedio en número de 400 a 1.800 g/mol, basados en poli-alfaolefinas o poli-olefinas internas, especialmente aquellos basados en polibuteno o en poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado). Ejemplos adicionales de aceites portadores sintéticos apropiados son poliésteres, polialcoxilatos, poliéteres, poliéteres iniciados con alquilfenol y ácidos carboxílicos de alcanoles de cadena larga.

Los ejemplos de poliéteres apropiados que se pueden usar para la presente invención son compuestos que contienen grupos polioxi-alquileo C₂-C₄, especialmente grupos polioxi-alquileo C₃-C₄, que se pueden obtener haciendo reaccionar alcanoles C₁-C₃₀, alcandioles C₂-C₆₀, alquilociclohexanoles C₁-C₃₀ o alquilfenoles C₁-C₃₀ con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxidos de butileno por grupo hidroxilo, especialmente con 1 a 30 mol de óxido de propileno y/u óxidos de butileno por grupo hidroxilo. Este tipo de compuestos se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 y US-A 4,877,416.

Ejemplos típicos de los poliéteres apropiados son propoxilatos de tridecanol, butoxilatos de tridecanol, butoxilatos de isotridecanol, propoxilatos de 2-propilheptanol, butoxilatos de 2-propilheptanol, butoxilatos de isononilfenol, butoxilatos de poliisobutanol y propoxilatos de poliisobutanol. En una realización preferente, el componente de aceite (F) portador comprende al menos un poliéter obtenido a partir de alcanoles de C₁ a C₃₀, especialmente alcanoles de C₆ a C₁₈, o alcandioles de C₂ a C₆₀, especialmente alcandioles de C₈ a C₂₄, y a partir de 1 a 30 mol, especialmente de 5 a 30 mol, en suma, de óxido de propileno y/u óxidos de butileno. Otros aceites portadores sintéticos y/o aceites portadores minerales pueden estar presentes en el componente (F) en pequeñas cantidades.

En el contexto de la presente invención, los combustibles de gasolina significan los combustibles de destilación tardía de hidrocarburos líquidos que hierven en el intervalo de la gasolina. En principio, es apropiado para su uso en todos los tipos de gasolina, incluidas las especies de gasolina "liviana" y "pesada". Los combustibles de gasolina también pueden contener cantidades de otros combustibles tales como, por ejemplo, etanol.

Por lo general, los combustibles de gasolina, que se pueden usar según la presente invención, presentan, además, una o más de las siguientes características:

El contenido de compuestos aromáticos del combustible de gasolina es preferiblemente no más de 50% en volumen y más preferiblemente no más de 35% en volumen. Los intervalos preferidos para el contenido de aromáticos son desde 1 a 45% en volumen y particularmente desde 5 a 35% en volumen.

El contenido de azufre del combustible de gasolina es preferiblemente no más de 100 ppm en peso y más preferiblemente no más de 10 ppm en peso. Los intervalos preferidos para el contenido de azufre son desde 0,5 a 150 ppm en peso y particularmente desde 1 a 10 ppm en peso.

El combustible de gasolina tiene un contenido de olefina de no más de 21% en volumen, preferiblemente no más de 18% en volumen, y más preferiblemente no más de 10% en volumen. Los intervalos preferidos para el contenido de olefinas son desde 0,1 a 21% en volumen y particularmente desde 2 a 18% en volumen.

El combustible de gasolina tiene un contenido de benceno de no más de 1,0% en volumen y preferiblemente no más de 0,9% en volumen. Los intervalos preferidos para el contenido de benceno son desde 0 a 1,0% en volumen y preferiblemente desde 0,05 a 0,9% en volumen.

El combustible de gasolina tiene un contenido de oxígeno de no más de 45% en peso, preferiblemente desde 0 a 45% en peso, y más preferiblemente desde 0,1 a 3,7% en peso (primer tipo) o más preferiblemente desde 3,7 a 45% en peso (segundo tipo). El combustible de gasolina del segundo tipo mencionado anteriormente es una mezcla de alcoholes inferiores, tales como metanol o especialmente etanol, que se derivan preferiblemente desde fuentes naturales como las plantas, con gasolina a base de aceite mineral, es decir, gasolina habitual producida a partir de petróleo crudo. Un ejemplo de tal gasolina es "E 85", una mezcla de 85% en volumen de etanol con 15% en volumen de gasolina a base de aceite mineral. También es apropiado un combustible que contenga el 100% de un alcohol inferior, especialmente etanol.

- El contenido de alcoholes, especialmente alcoholes inferiores y éteres en un combustible de gasolina del primer tipo mencionado en el párrafo anterior es normalmente relativamente bajo. Los contenidos máximos típicos son para metanol 3% en volumen, para etanol 5% en volumen, para isopropanol 10% en volumen, para tert-butanol 7% en volumen, para iso-butanol 10% en volumen y para éteres que contienen 5 o más átomos de carbono en la molécula 15% en volumen.
- Por ejemplo, se puede aplicar un combustible de gasolina que tiene un contenido de aromáticos de no más de 38% en volumen y al mismo tiempo un contenido de olefinas de no más de 21% en volumen, un contenido de azufre de no más de 50 ppm en peso, un contenido de benceno de no más de 1,0% en volumen y un contenido de oxígeno desde 0,1 a 2,7% en peso.
- La presión de vapor de verano del combustible de gasolina a menudo no es mayor que 70 kPa y preferiblemente no mayor que 60 kPa (a 37°C).
- El número de octano de investigación ("RON") del combustible de gasolina es a menudo desde 90 a 100. Un intervalo habitual para el número de octano del motor correspondiente ("MON") es desde 80 a 90.
- Las características anteriores están determinadas por procedimientos convencionales (DIN EN 228).
- Los combustibles de gasolina comprenden dicho ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo en el contexto de la presente invención en general en una cantidad desde 1 a 1000 ppm en peso, preferiblemente desde 5 a 500 ppm en peso, más preferiblemente desde 3 a 300 ppm en peso, más preferiblemente desde 5 a 200 ppm en peso, por ejemplo, desde 10 a 100 ppm en peso.
- El aditivo con acción (B) detergente o una mezcla de una pluralidad de tales aditivos con acción detergente está presente en los combustibles de gasolina por lo general en una cantidad desde 10 a 2000 ppm en peso, preferiblemente desde 20 a 1000 ppm en peso, más preferiblemente desde 50 a 500 ppm en peso, más preferiblemente desde 30 a 250 ppm en peso, por ejemplo, de 50 a 150 ppm en peso.
- Uno o más agentes de reducción de la turbidez como componente (C) aditivo, si hay alguno, están presentes en los combustibles de gasolina por lo general en una cantidad desde 0,5 a 100 ppm en peso, preferiblemente desde 1 a 50 ppm en peso, más preferiblemente desde 1,5 a 40 ppm en peso, más preferiblemente desde 2 a 30 ppm en peso, por ejemplo, desde 3 a 20 ppm en peso.
- El uno o más aceites (F) portadores, si los hay, están presentes en los combustibles de gasolina normalmente en una cantidad desde 10 a 3,000 ppm en peso, preferiblemente desde 20 a 1000 ppm en peso, más preferiblemente desde 50 a 700 ppm en peso, más preferiblemente desde 70 a 500 ppm en peso, por ejemplo, desde 150 a 300 ppm en peso.
- Un concentrado de aditivo de combustible apropiado para uso en combustibles de gasolina puede comprender
- (A) 0,01 a 40% en peso, preferiblemente 0,05 a 20% en peso, más preferiblemente 0,1 a 10% en peso, de un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo que comprende al menos un sustituyente hidrocarbilo de 10 a 3000 átomos de carbono, en el que el ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo es un ácido poliisobutenilsuccínico con un sustituyente poliisobutenilo que comprende desde 20 a 200 átomos de carbono;
- (B) 5 a 40% en peso, preferiblemente 10 a 35% en peso, más preferiblemente 15 a 30% en peso, de al menos un aditivo con acción detergente seleccionado de
- (i) compuestos con restos derivados de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido;
- (iv) poliisobutenilo monoaminas y poliisobutenilo poliaminas;
- (v) compuestos de polioxi-alquileo de C₂ a C₄ terminados por grupos mono o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas;
- (C) 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 5 en peso, más preferiblemente desde 0,02 a 3,5% en peso, más preferiblemente desde 0,05 a 2% en peso, de al menos un aditivo eliminador de la turbidez seleccionado de
- (C1) copolímeros de alcoxilación de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y/u otros óxidos, por ejemplo, resinas a base de epoxi
- (C2) resinas de fenol formaldehído alcoxiladas;
- (E) 0 a 80% en peso, preferiblemente 5 a 50% en peso, más preferiblemente 10 a 40% en peso, de al menos un solvente o diluyente;

(F) 2 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 50% en peso, más preferiblemente 25 a 45% en peso, de al menos un aceite portador que está sustancialmente libre de nitrógeno, seleccionado de aceites portadores sintéticos y aceites portadores minerales.

En cada caso, la suma de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F) da como resultado el 100%.

- 5 Tales combustibles de gasolina pueden comprender, además del ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo y los componentes (B) y, si los hubiera (C) y/o (F), como coaditivos adicionales a los componentes aditivos habituales en las cantidades habituales para ellos, especialmente inhibidores de corrosión, desemulsificantes adicionales, antioxidantes y estabilizantes, desactivadores de metales, antiestáticos, modificadores de fricción, tintes (marcadores) y/o diluyentes y solventes tales como el componente (E) como se definió anteriormente. Dichos
- 10 concentrados de aditivos de combustible de gasolina también pueden comprender algunos de dichos coaditivos en cantidades habituales para los mismos, por ejemplo, mejoradores de la corrosión, desemulsificantes adicionales, antiespumantes, antioxidantes y estabilizantes, metales desactivadores, antiestáticos y modificadores de fricción.

Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar la presente invención sin restringirla.

Ejemplos

- 15 Para evaluar la capacidad del presente ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo de separar el agua del gasóleo (no según las reivindicaciones) y los combustibles de gasolina (inventivos) que contienen cada uno un aditivo con acción detergente, se aplicó el procedimiento de prueba estándar correspondiente según la norma ASTM D 1094. Para esta prueba, se llenó un cilindro de vidrio con 20 ml de solución reguladora de agua y 80 ml de combustible diésel y luego se agitó durante 2 minutos. Una vez que la emulsión generada se dejó reposar durante
- 20 un período de tiempo fijo (5 minutos), se determinaron las cantidades (volúmenes) de la pérdida de agua y el tiempo de separación de 15 ml de agua.

- La prueba se llevó a cabo en un combustible diésel disponible en el mercado compuesto por 100% de destilados medios de origen fósil ("DF1"), en un biodiesel disponible en el mercado que contiene combustible diésel compuesto de 95% en peso de destilados medios de origen fósil y 5% en peso de FAME ("DF2") y en un combustible de
- 25 gasolina libre de etanol disponible en el mercado según EN 228 ("GF").

Se usaron dos ácidos (A) dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo diferentes: A1 era ácido poliisobutenilsuccínico y A2 era anhídrido poliisobutenilsuccínico. A2 se preparó mediante reacción térmica entre poliisobuten (con un M_n de 1000 y un contenido de 70% en moles de enlaces dobles de vinilideno terminales) y anhídrido maleico; A1 se preparó por hidrólisis de A2 con la cantidad equimolar de agua a 100°C, durante 16 horas.

- 30 Se mezclaron A1 o A2, respectivamente, en un paquete de detergente diésel habitual que comprende como componente (B)(i) el producto de reacción imida de anhídrido poliisobutenilsuccínico, en el que el radical poliisobutenilo tiene un M_n de 1000, con 3-(dimetilamino)propilamina que posteriormente se cuaterniza con salicilato de metilo, como componente (C2), un aditivo eliminador de la turbidez disponible en el mercado de Baker Petrolite con el nombre de Tolad® 2898 y un antiespumante ("AF") de polisiloxano modificado con poliéter disponible en el
- 35 mercado. La concentración de dichos compuestos A1/A2, (B)(i), (C2) y AF en el sistema de prueba de combustible/agua se dan en la tabla a continuación.

La siguiente Tabla 1 muestra los resultados de las determinaciones:

Tabla 1

Ejemplo	Aditivos usados con concentración [peso-ppm]				Combustible
	(A)	(B)(i)	(C2)	AF	
1a	0	24	2,5	5	DF1
1b	A1: 5	24	2,5	5	DF1
1c	A2: 5	24	2,5	5	DF1
2a	0	24	2,5	5	DF2
2b	A1: 5	24	2,5	5	DF2
2c	A2: 5	24	2,5	5	DF2

Evaluación:	Ejemplo	Pérdida de agua después de 5 minutos [ml]	15 ml deSeparación de agua después de [s]
	1a	8	336
	1b	0	200
	1c	1	220
	2a	20	655
	2b	10	440
	2c	5	300

5 Se mezcló A1 a un paquete de detergente de gasolina habitual que comprende como componente (B)(i) el producto de reacción de imida de anhídrido poliisobutenilsuccínico, en el que el radical poliisobutenilo tiene un M_n de 1000, con 3-(dimetilamino)propilamina que es posteriormente cuaternizado con salicilato de metilo, como componente (B)(iv) una poliisobutenilo monoamina disponible en el mercado con el nombre de Kerocom® PIBA (según el documento EP-A 0 244 616) y como componente (C2) un aditivo eliminador de la turbidez disponible en el mercado de Baker Petrolite bajo nombre de Tolad® 2898. La concentración de dichos compuestos A1, (B)(i), (B)(iv) y (C2) en el sistema de prueba de combustible/agua se proporciona en la tabla a continuación.

La siguiente Tabla 2 muestra los resultados de las determinaciones:

Tabla 2

Ejemplo	Aditivos usados con concentración [peso-ppm]				Combustible
	(A1)	(B)(i)	(B)(iv)	(C2)	
3a	0	100	318	10	GF
3b	40	100	318	10	GF

10

Evaluación:	Ejemplo	Pérdida de agua después de 5 minutos [ml]	15 ml Separación de agua después de [min]
	3a	20	>60
	3b	0	1

REIVINDICACIONES

1. El uso de (A) un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo que comprende al menos un sustituyente hidrocarbilo desde 10 a 3000 átomos de carbono para mejorar o aumentar la separación de agua de combustibles de gasolina que comprenden (B) al menos un aditivo con acción detergente en el que el ácido dicarboxílico (A) sustituido con hidrocarbilo es un ácido poliisobutenilsuccínico con un sustituyente poliisobutenilo que comprende desde 20 a 200 átomos de carbono.
2. El uso según la reivindicación 1, en el que el componente (B) aditivo se selecciona de
 - (i) compuestos con restos derivados de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido;
 - 10 (ii) compuestos nitrogenados cuaternizados en presencia de un ácido o de una manera libre de ácido, obtenibles mediante la adición de un compuesto que comprende al menos un grupo que contiene oxígeno o nitrógeno reactivo con un anhídrido y adicionalmente al menos un grupo amino cuaternizable en un compuesto de anhídrido policarboxílico y posterior cuaternización;
 - (iii) politetrahidrobenzoxazinas y bistetrahidrobenzoxazinas;
 - 15 (iv) poliisobutenilo monoaminas y poliisobutenilo poliaminas;
 - (v) compuestos de alquileo de polioxi-C₂ a C₄ terminados por grupos mono o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas.
3. El uso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que los combustibles de gasolina comprenden adicionalmente como componente (C) aditivo al menos en un aditivo eliminador de la turbidez seleccionado de
 - 20 (C1) copolímeros de alcoxilación de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y/u otros óxidos;
 - (C2) resinas de fenol formaldehído alcoxiladas.