

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 962**

51 Int. Cl.:
C23F 11/10 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C09K 8/528 (2006.01)
C09K 8/54 (2006.01)
C10M 133/44 (2006.01)
C07D 207/277 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08869797 .4**
96 Fecha de presentación: **10.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2242872**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **Inhibidores de la corrosión con degradabilidad biológica incrementada y toxicidad reducida**

30 Prioridad:
10.01.2008 DE 102008003826

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.03.2012

73 Titular/es:
Clariant Finance (BVI) Limited
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es:
LEINWEBER, Dirk;
RÖSCH, Alexander y
FEUSTEL, Michael

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 376 962 T3

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

DESCRIPCIÓN

Inhibidores de la corrosión con degradabilidad biológica incrementada y toxicidad reducida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la inhibición de la corrosión sobre y en dispositivos para la extracción y el transporte de hidrocarburos en la extracción y elaboración del petróleo, en el que al sistema corrosivo se le añade una sal a base de una base nitrogenada y un ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituido.

10 En procesos técnicos en los que los metales entran en contacto con el agua o también con sistemas bifásicos de aceite y agua, existe el riesgo de la corrosión. Éste está particularmente acentuado cuando la fase acuosa, como en el caso de los procesos de obtención y elaboración del petróleo, tiene un alto contenido en sales o es ácida debido a los gases (ácidos) disueltos tales como dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, la explotación de un yacimiento y la elaboración del petróleo no son posibles sin aditivos especiales para la protección de los equipos empleados.

15 Agentes protectores frente a la corrosión, adecuados para la extracción y la elaboración del petróleo, son ciertamente conocidos desde hace tiempo, pero, por motivos de la protección del medio ambiente, son inaceptables en el futuro para aplicaciones en altamar.

20 Como inhibidores de la corrosión típicos del estado conocido de la técnica, las amidas, amidoaminas o bien imidazolininas de ácidos grasos y poliaminas poseen una solubilidad en aceite extremadamente buena y, por consiguiente, están presentes en la fase acuosa corrosiva, en virtud de malos equilibrios de distribución (reparto), sólo en una baja concentración. Conforme a ello, a pesar de su mala degradabilidad biológica, estos productos deben emplearse en una elevada dosificación.

25 Compuestos de alquilamonio cuaternarios (Quats – cuates) representan agentes protectores frente a la corrosión alternativos del estado conocido de la técnica, los cuales, junto a las propiedades inhibitorias de la corrosión, pueden poseer también propiedades bioestáticas. A pesar de una solubilidad en agua mejorada, los cuates muestran, por ejemplo en comparación con las imidazolininas, una persistencia de película claramente reducida y, por lo tanto, conducen asimismo sólo en una elevada dosificación a una protección eficaz frente a la corrosión. La intensa toxicidad de las algas y la degradabilidad biológica moderada limitan el empleo de cuates cada vez más a sectores de aplicación ecológicamente insensibles.

30 El documento US-2 757 125 describe sales de N-alquil-4-carboxi-2-pirrolidinonas que se emplean en calidad de componentes antibacterianos en formulaciones cosméticas o agentes de limpieza. No se describe el uso de estos compuestos en calidad de inhibidores de la corrosión en el sector de los productos químicos en el campo petrolífero.

35 En los documentos US-2 908 711 y US-3 035 907 se describen productos de reacción solubles en aceite a base de aminas o diaminas y ácido itacónico que pueden emplearse en calidad de aditivos anti-herrumbre en combustibles o aceites minerales.

40 En el documento US-3 218 264 se dan a conocer sales de amina del ácido pirrolidoncarboxílico solubles en aceite y sus usos como inhibidores de la corrosión en aceites y grasas lubricantes. Las aminas utilizadas para la formación de sales son solubles en aceite de acuerdo con la invención.

45 En el documento US-3 224 968 se describen asimismo sales de amina solubles en aceite de ácidos pirrolidoncarboxílicos, las cuales encuentran aplicación como aditivos anti-herrumbre en aceites lubricantes. De nuevo, para la formación de la sal de amina se emplean aminas solubles en aceite (preferiblemente alquil C_{12} - C_{20} sustituidas). El documento US-3 224 975 describe los ácidos pirrolidoncarboxílicos libres para la misma aplicación.

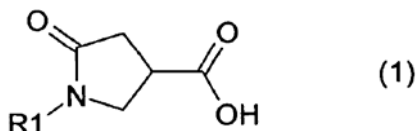
50 El documento GB-A-1 323 061 da a conocer derivados de pirrolidona y su uso en líquidos funcionales tales como, por ejemplo, líquidos hidráulicos. Los compuestos utilizados presentan sustituyentes alquilo C_1 - C_5 o bien sustituyentes arilo C_6 - C_{10} en el nitrógeno de la pirrolidona. En líquidos hidráulicos, los compuestos muestran propiedades anticorrosivas, también en combinación con aminas alifáticas.

55 En el documento EP-A-0 069 512 se describen sales solubles en agua de ácidos 2-pirrolidon-4-carboxílicos N-sustituidos en calidad de agentes humectantes (“humectantes”).

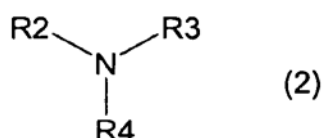
60 Misión de la presente invención era encontrar nuevos inhibidores de la corrosión que ofrezcan, en el caso de una protección frente a la corrosión constantemente buena o mejorada, junto a una buena solubilidad en agua, también una degradabilidad biológica mejorada y una baja toxicidad en comparación con los inhibidores de la corrosión del estado conocido de la técnica.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que sales solubles en agua o bien dispersables en agua de determinadas aminas cíclicas y de un ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituido muestran un efecto extraordinario como inhibidores de la corrosión, así como una buena degradabilidad biológica y una toxicidad reducida.

Por consiguiente, objeto de la invención es el uso de sales de compuestos de la fórmula (1)



10 con aminas de la fórmula (2)



en donde significan

- 15 R1 alquilo C₈ a C₃₀ o alquenilo C₈ a C₃₀,
 R2 hidrógeno, alquilo C₁ a C₆ o un radical orgánico con 1 a 8 átomos de carbono que contiene heteroátomos, y
 R3, R4, bajo inclusión del átomo de nitrógeno, forman un ciclo con 5 a 7 átomos del anillo, pudiendo
 20 contener este ciclo, junto a átomos de carbono, eventualmente un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno o ambos,

en calidad de inhibidores de la corrosión solubles en agua o dispersables en agua.

25 Otro objeto de la invención son sales a base de los compuestos de la fórmula (1) y aminas de la fórmula (2).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la inhibición de la corrosión en superficies metálicas, en particular de metales con contenido en hierro, al agregar a un sistema corrosivo, que está en contacto con las superficies metálicas, al menos una sal de compuestos de la fórmula (1) y aminas de la fórmula (2).

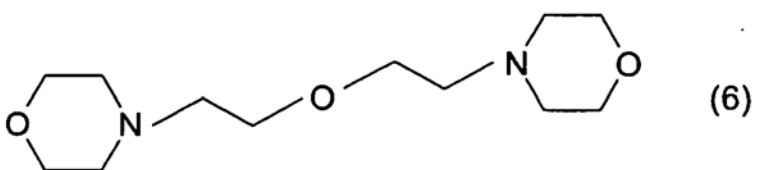
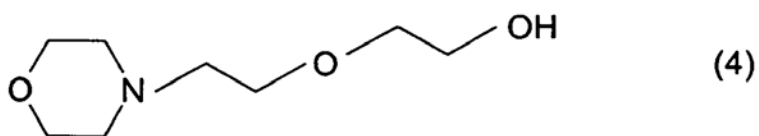
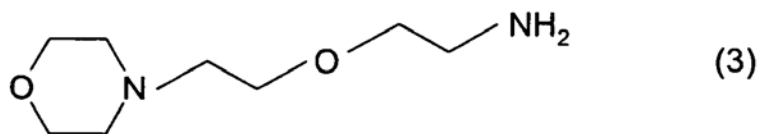
30 Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos de las fórmulas (1) y (2) como agentes para el tratamiento de metales. En este caso, los compuestos de acuerdo con la invención ofrecen una protección frente a la corrosión muy buena, también en el caso de una fuerte sollicitación mecánica tal como durante el amolado, corte y taladro de piezas de trabajo metálicas.

35 Sistemas corrosivos en el sentido de esta invención son preferiblemente sistemas multifases líquido/líquido o bien líquido/gas, consistente en agua e hidrocarburos que contienen en forma libre y/o disuelta componentes corrosivos tales como sales y ácidos. Los componentes corrosivos también pueden ser gaseosos tales como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

40 Hidrocarburos en el sentido de esta invención son compuestos orgánicos que son componentes del petróleo/gas natural, y sus productos consecutivos de reacción. Hidrocarburos en el sentido de esta invención son también hidrocarburos fácilmente volátiles tales como, por ejemplo, metano, etano, propano, butano. Para los fines de esta invención, pertenecen a ellos también los otros componentes gaseosos del petróleo/gas natural tal como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

45 En el caso de las aminas de la fórmula 2 se trata preferiblemente de residuos de destilación de la preparación de morfolina (residuos del proceso de morfolina) que son mezclas de sustancias con el número CAS 68909-77-3.

50 En el caso de residuos de la destilación de la preparación de morfolina (CAS 68909-77-3) se trata de un residuo de la reacción de dietilenglicol y amoníaco. Predominantemente, se compone de derivados a base de morfolina tales como [(aminoetoxi)etil]-morfolina, [(hidroxi)etoxi]etil]morfolina, 3-morfolinona y 4,4'-(oxidi-2,1-etandiil)bis[morfolina], es decir, compuestos de las fórmulas 3-6:



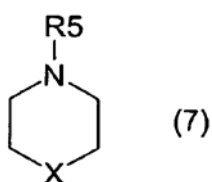
Preferiblemente, el compuesto de la fórmula 2 se elige de los compuestos de las fórmulas 3 a 6.

5 En la fórmula (1), R1 representa preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo con 8 a 24 átomos de carbono, en particular representa un grupo alquilo o alquenilo con 8 a 18 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, R1 representa un radical octilo, cocoílo u oleílo.

10 R2 representa preferiblemente hidrógeno o un radical orgánico con 1 a 4 átomos de C y puede contener eventualmente átomos de oxígeno o nitrógeno. En una forma de realización particularmente preferida, R2 representa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

15 R3 y R4 contienen, junto al átomo de nitrógeno representado en la fórmula 2, átomos de carbono y, eventualmente, un átomo de oxígeno u otro átomo de nitrógeno, o ambos. El número total de los átomos del anillo es preferiblemente igual a seis.

En otra forma de realización preferida de la invención, el compuesto de la fórmula (2) es una amina cíclica de la fórmula (7)



20 en donde significan

R5 hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_6 que eventualmente contiene heteroátomos, y
X C, O o N.

25

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden emplearse solos o en combinación con otros inhibidores de la corrosión conocidos. Por lo general, se empleará tal cantidad de inhibidor de la corrosión de acuerdo con la invención que se obtenga, bajo las condiciones dadas, una protección frente a la corrosión suficiente.

- 5 Concentraciones de uso preferidas de los inhibidores de la corrosión, referidas a las sales de acuerdo con la invención puras, son 5 a 5.000 ppm, preferiblemente 10 a 1.000, en particular 15 a 150 ppm.

La preparación de los ácidos 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos N-sustituídos tiene lugar como se describe ampliamente en el estado conocido de la técnica, mediante reacción de ácido itacónico con aminas primarias y puede llevarse a cabo tal como se describe en los documentos EP-A-0 069 512, US-3 224 975 y US-4 127 493.

La pureza de los ácidos 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos N-sustituídos, así obtenidos, asciende, por lo general a 80-100%, en particular a 88-98% y, en especial, a 90-95%.

- 15 Las sales de acuerdo con la invención de las fórmulas (1) y (2) se preparan mediante una reacción de neutralización en sustancia o en un sistema disolvente adecuado, preferiblemente mezclas a base de agua y un alcohol. En este caso, preferiblemente la amina de la fórmula (2) se disuelve en el disolvente, y el ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituído se agrega con agitación.

20 Ejemplos:

Prescripción general para la preparación de sales de amonio de ácidos 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos N-sustituídos

En un sistema de aparatos estándar con agitador se dispone 1 mol de amina y se calienta hasta 50°C con agitación. Entonces se añade en porciones 1 mol de ácido itacónico, y la mezcla de reacción se calienta lentamente hasta 180°C. Durante el progreso de la reacción, se separa por destilación 1 mol de agua de reacción. A continuación, el ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituído se transforma, mediante la adición de una cantidad equimolar de la correspondiente amina, en la sal de amonio del ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituído. El producto obtenido se caracteriza mediante el índice de acidez (SZ – siglas en alemán) y el nitrógeno de las bases (bas.-N). Los datos del porcentaje son los porcentajes en peso referidos al peso de la sal de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

Ácido N-cocoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal de amonio con residuos del proceso de morfolina

A partir de 196 g de amina grasa de coco, 130 g de ácido itacónico y 127 g de residuos del proceso de morfolina se obtuvieron 435 g de ácido N-cocoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal de amonio con residuos del proceso de morfolina con un SZ = 123 mg de KOH/g y bas.-N = 3,2%.

40 Ejemplo 2

Ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal de amonio con residuos del proceso de morfolina

A partir de 265 g de oleilamina, 130 g de ácido itacónico y 127 g de residuos del proceso de morfolina se obtuvieron 506 g de ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal de amonio con residuos del proceso de morfolina con un SZ = 110 mg de KOH/g y bas.-N = 2,8%.

Ejemplo 3

50 Ácido N-octil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal de amonio con residuos del proceso de morfolina

A partir de 129 g de octilamina, 130 g de ácido itacónico y 127 g de residuos del proceso de morfolina se obtuvieron 369 g de ácido N-octil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal de amonio con residuos del proceso de morfolina con un SZ = 151 mg de KOH/g y bas.-N = 3,8%.

55 Actividad de los compuestos de acuerdo con la invención en calidad de inhibidores de la corrosión.

Los compuestos de acuerdo con la invención se examinaron en el ensayo de Shell-Wheel como inhibidores de la corrosión. Cupones de acero C (norma DIN 1.1203 con una superficie de 15 cm²) se sumergieron en una mezcla de agua salina/petróleo (disolución de NaCl al 9:1,5% ajustada a pH 3,5 con ácido acético) y se expusieron a este medio a una velocidad de circulación de 40 rpm a 70°C durante 24 horas. La dosificación del inhibidor ascendió a 50 ppm de una disolución al 40% del inhibidor. Los valores de protección se calcularon a partir de la disminución en

masa de los cupones, referido a un valor ciego.

En las tablas siguientes, "Comparación 1" designa una cuate de amina residual usual en el comercio a base de cloruro de dicocoalquildimetilamonio, "Comparación 2" designa un Ejemplo del documento US-3 224 975 (ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, inhibidor de la corrosión del estado conocido de la técnica), "Comparación 3" designa un Ejemplo del documento US-3 224 968 (ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con oleilamina, inhibidor de la corrosión del estado conocido de la técnica) y "Comparación 4" designa un ejemplo del documento GB-1 323 061 (ácido N-butil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con dibutilamina, inhibidor de la corrosión del estado conocido de la técnica).

Tabla 1:

Ejemplo	Inhibidor de la corrosión	Ø % protección
Comparación 1	Cuate estándar	36
Comparación 2	Ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico	60
Comparación 3	Ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico	55
Comparación 4	Ácido N-butil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con dibutilamina	21
2	Compuesto del Ejemplo 1	88
3	Compuesto del Ejemplo 2	90
4	Compuesto del Ejemplo 3	76

Los productos se examinaron, además, en el ensayo LPR (condiciones del ensayo análogas a la norma ASTM D 2776).

Tabla 2: (Ensayo LPR)

Ejemplo	Inhibidor de la corrosión	Protección después de [%]		
		10 min	30 min	60 min
Comparación 1	Cuate estándar	54	61	74
Comparación 2	Ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico	2	10	23
Comparación 3	Ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con oleilamina	1	8	17
Comparación 4	Ácido N-butil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con dibutilamina	4	12	25
5	Compuesto del Ejemplo 1	90	95	99
6	Compuesto del Ejemplo 2	88	94	99
7	Compuesto del Ejemplo 3	75	83	90

Tal como se puede reconocer por los resultados del ensayo anteriores, los productos de acuerdo con la invención presentan propiedades de la protección frente a la corrosión muy buenas con una baja dosificación y superan claramente la eficacia de los inhibidores del estado conocido de la técnica.

Tabla 3:

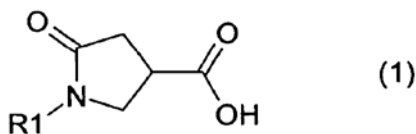
Degradabilidad biológica (OECD 306) y toxicidad (CE₅₀ de *Skeletonema costatum*)

Ejemplo	Inhibidor de la corrosión	Degradabilidad biológica [%]	Toxicidad CE ₅₀ [mg/L]
Comparación 1	Cuate estándar	15	< 1
8	Compuesto del Ejemplo 1	74	>100
9	Compuesto del Ejemplo 2	70	>100
10	Compuesto del Ejemplo 3	83	>100

Tal como se puede ver claramente por la Tabla 4, los compuestos de acuerdo con la invención muestran una degradabilidad biológica mejor y una menor toxicidad que el Ejemplo comparativo del estado conocido de la técnica.

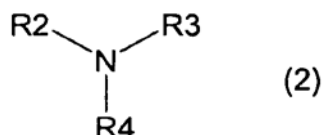
REIVINDICACIONES

1.- Uso de sales de compuestos de la fórmula (1)



5

con aminas de la fórmula (2)



en donde significan

10

R1 alquilo C₈ a C₃₀ o alquenilo C₈ a C₃₀,

R2 hidrógeno, alquilo C₁ a C₆ o un radical orgánico con 1 a 8 átomos de carbono que contiene heteroátomos, y

15

R3, R4, bajo inclusión del átomo de nitrógeno, forman un ciclo con 5 a 7 átomos del anillo, pudiendo contener este ciclo, junto a átomos de carbono, eventualmente un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno o ambos,

en calidad de inhibidores de la corrosión solubles en agua o dispersables en agua.

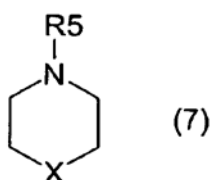
20

2.- Uso según la reivindicación 1, en donde R1 representa un grupo alquilo o alquenilo de 8 a 18 átomos de carbono,

3.- Uso según la reivindicación 1 y/o 2, en donde R2 representa -CH₂-CH₂-OH.

25

4.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la amina de la fórmula (2) es un compuesto de la fórmula (7)



en donde significan

30

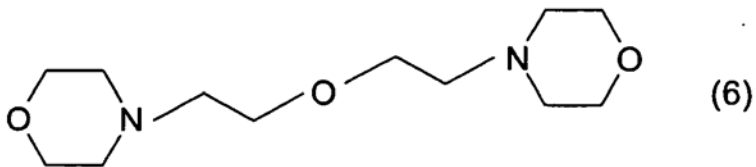
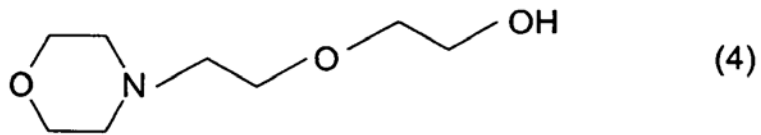
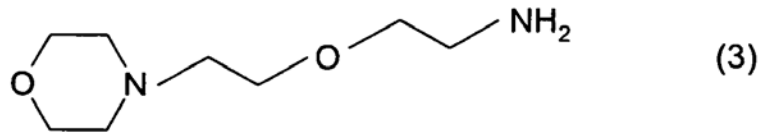
R5 hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ que eventualmente contiene heteroátomos, y

X C, O o N.

5.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la amina de la fórmula 2 es un residuo de destilación de la preparación de morfolina.

35

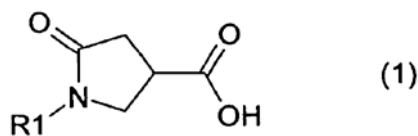
6.- Uso según la reivindicación 5, en donde el residuo de destilación comprende al menos uno de los compuestos de las fórmulas 3-6



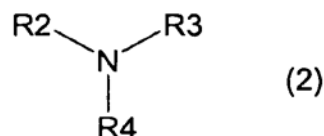
7.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en calidad de inhibidores de la corrosión sobre y en dispositivos para la extracción y el transporte de hidrocarburos en la extracción y elaboración del petróleo.

8.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en calidad de inhibidores de la corrosión en coadyuvantes para el tratamiento de metales.

9.- Sales de compuestos de la fórmula (1)



con aminas de la fórmula (2)



en donde significan

R1 alquilo C₈ a C₃₀ o alquenilo C₈ a C₃₀,

R2 hidrógeno, alquilo C₁ a C₆ o un radical orgánico con 1 a 8 átomos de carbono que contiene heteroátomos, y

R3, R4, bajo inclusión del átomo de nitrógeno, forman un ciclo con 5 a 7 átomos del anillo, pudiendo contener este ciclo, junto a átomos de carbono, eventualmente un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno o ambos.

10.- Sales según la reivindicación 9, en donde las aminas de la fórmula 2 comprenden al menos uno de los compuestos de las fórmulas 3-6

