

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 610**

51 Int. Cl.:
C07D 207/277 (2006.01)
C08F 26/00 (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01)
C09K 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08013824 .1**
96 Fecha de presentación: **01.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2022781**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54 Título: **Ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidín-3-carboxílico con degradabilidad biológica mejorada**

30 Prioridad:
06.08.2007 DE 102007037017

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2012

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 2 379 610 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

Ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico con degradabilidad biológica mejorada

5 La presente invención se refiere a ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico y a su uso como inhibidores de hidratos de gas.

10 Los hidratos de gas son compuestos de inclusión cristalinos de moléculas de gas en agua que se forman bajo determinadas relaciones de temperatura y presión (temperatura baja y presión elevada). En este caso, las moléculas de agua forman estructuras enrejadas en torno a las moléculas de gas correspondientes. El entramado de rejilla formado a partir de las moléculas de agua es termodinámicamente inestable y sólo se estabiliza mediante la incorporación de moléculas hospedantes. Estos compuestos similares al hielo pueden existir en función de la presión y de la composición del gas también más allá del punto de congelación del agua (hasta más de 25°C).

15 En la industria del petróleo y del gas natural son de gran importancia, en particular, los hidratos de gas que se forman a partir de agua y de los componentes del gas natural metano, etano, propano, isobutano, n-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Particularmente, en la extracción de gas natural de hoy en día, la existencia de estos hidratos de gas representa un gran problema, particularmente cuando gas húmedo o mezclas de múltiples fases a base de agua, gas y mezclas de alcanos, son expuestos a bajas temperaturas a una elevada presión. En este caso, la formación de los hidratos de gas conduce, en virtud de su insolubilidad y estructura cristalina, al bloqueo de los más diversos dispositivos transportadores tales como oleoductos, válvulas o dispositivos de producción en los que son transportados gas húmedo o mezclas de múltiples fases a lo largo de grandes tramos a bajas temperaturas tal como se produce, en especial, en regiones frías de la Tierra o en el fondo marino.

25 Además, la formación de hidratos de gas puede conducir a problemas también durante el proceso de sondeo para la explotación de nuevos yacimientos de gas o de petróleo con correspondientes relaciones de presión y temperatura, al formarse hidratos de gas en los líquidos de sondeo.

30 Con el fin de evitar problemas de este tipo, la formación de hidratos de gas puede ser suprimida en gasoductos, durante el transporte de mezclas de múltiples fases o en líquidos de sondeo mediante el empleo de grandes cantidades (más de 10% en peso con respecto al peso de la fase acuosa) de alcoholes inferiores tales como metanol, glicol o dietilenglicol. La adición de estos aditivos determina que se prolongue el límite termodinámico de la formación de hidratos de gas a temperaturas menores y presiones más elevadas (inhibición termodinámica). Mediante la adición de estos inhibidores termodinámicos se provocan, no obstante, mayores problemas de seguridad (punto de inflamación y toxicidad de los alcoholes), problemas logísticos (grandes tanques de almacenamiento, reciclaje de estos disolventes) y, de manera correspondiente, costes elevados, especialmente en el transporte en altamar.

40 Por lo tanto, hoy en día se intenta reemplazar inhibidores termodinámicos al añadir, a intervalos de temperatura y presión en los que se pueden formar hidratos de gas, aditivos en cantidades < 2% que retardan en el tiempo la formación de hidratos de gas (inhibidores cinéticos) o que mantienen pequeños y, con ello, bombeables aglomerados de hidratos de gas, de modo que éstos pueden ser transportados a través del oleoducto (los denominados inhibidores de aglomerados o anti-aglomerantes). Los inhibidores empleados en este caso impiden la formación de gérmenes y/o el desarrollo de las partículas de hidratos de gas o modifican el desarrollo de hidratos de manera que resultan partículas de hidrato más pequeñas.

50 Como inhibidores de hidratos de gas se describieron en la bibliografía de patentes, junto a los inhibidores termodinámicos conocidos, una pluralidad de clases de sustancias monómeras, al igual que también polímeras, que representan inhibidores cinéticos o anti-aglomerantes. En este caso, son de particular importancia polímeros con una cadena principal de carbonos que en los grupos laterales contienen estructuras de amidas tanto cíclicas (restos pirrolidona o caprolactama) como también acíclicas.

55 Así, en el documento WO-94/12761 se da a conocer un procedimiento para la inhibición cinética de la formación de hidratos de gas mediante el uso de polivinil-lactamas con un peso molecular de $M_w > 40.000$ D, y en el documento WO-93/25798 se da a conocer un procedimiento de este tipo utilizando polímeros y/o copolímeros de la vinilpirrolidona con un peso molecular de $M_w > 5.000$ a 40.000 D.

60 El documento EP-A-0 896 123 da a conocer inhibidores de hidratos de gas que pueden contener copolímeros a base de ácido metacrílico alcoxlado sin cierre en los extremos con alquilo y compuestos de N-vinilo cíclicos.

En el documento US-5 244 878 se describe un procedimiento para retardar la formación o disminuir la tendencia a la formación de hidratos de gas. Para ello, se utilizan polioles que son esterificados con ácidos grasos o anhídridos de

ácido alquenilsuccínico. Los compuestos preparados no presentan funciones aminoácido alguna que pudieran interactuar con clatratos (moléculas enrejadas).

5 Los aditivos descritos poseen sólo una actividad limitada como inhibidores de hidratos de gas cinéticos y/o anti-aglomerantes, deben utilizarse con co-aditivos o no se pueden adquirir en cantidad suficiente o sólo a precios elevados.

10 Con el fin de poder emplear inhibidores de hidratos de gas también con un subenfriamiento mayor que el actualmente posible, es decir, más allá dentro de la región de los hidratos, requiere de un aumento adicional del efecto en comparación con los inhibidores de hidratos del estado conocido de la técnica. Adicionalmente, se desean productos mejorados en relación con su degradabilidad biológica.

15 Por lo tanto, misión de la presente invención era encontrar aditivos que ralenticen tanto la formación de hidratos de gas (inhibidores cinéticos) como también que mantengan pequeños y bombeables a los aglomerados de hidratos de gas (anti-aglomerantes) con el fin de garantizar así un amplio espectro de aplicación con un elevado potencial de acción. Además de ello, estos aditivos deberían estar en condiciones de reemplazar a los inhibidores termodinámicos actualmente utilizados (metanol y glicoles) que determinan considerables problemas de seguridad y problemas de logística.

20 Dado que los inhibidores actualmente utilizados tales como polivinilpirrolidona y polivinilcaprolactama sólo presentan una degradabilidad biológica moderada, los compuestos de acuerdo con la invención deberían presentar, además, una degradabilidad biológica mejorada.

25 En el estado conocido de la técnica se conocen derivados del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico que no se emplean como inhibidores de hidratos de gas, sino en otros sectores.

Así, el documento GB-A-1 323 061 da a conocer ácidos 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos N-sustituídos y su uso en líquidos funcionales, en particular líquidos hidráulicos.

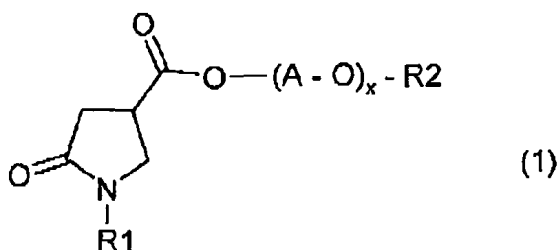
30 El documento US-3 224 975 da a conocer ácidos 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos que se emplean como aditivos protectores de la corrosión en agentes lubricantes.

35 El documento US-4 127 493 da a conocer poliésteres que se preparan mediante reacción de ácidos o ésteres 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos N-sustituídos con ácido alquenilsuccínico o anhídrido del ácido alquenilsuccínico, y su uso como aditivos solubles en aceite en agentes lubricantes.

El documento EP-A-0 069 512 da a conocer sales de ácidos 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos N-sustituídos y su uso como agentes humectantes.

40 Tal como se encontró ahora, sorprendentemente, ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico tanto solubles en agua como también solubles en aceite se adecuan como inhibidores de hidratos de gas. Estos ésteres pueden, en función de su estructura, retardar la formación de gérmenes y el desarrollo de hidratos de gas (inhibidores de hidratos de gas cinéticos) como también suprimir la aglomeración de hidratos de gas (anti-aglomerantes). Además de ello, los compuestos de acuerdo con la invención muestran una degradabilidad biológica
45 claramente mejorada.

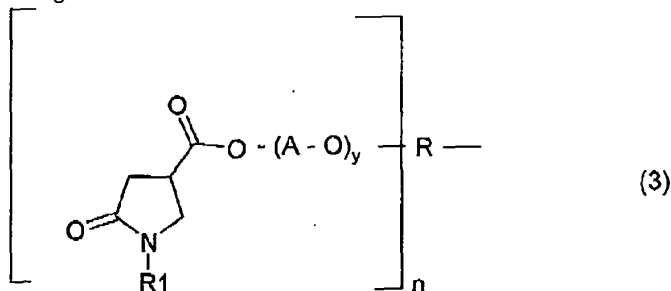
Objeto de la presente invención son compuestos de la fórmula 1



50 en donde significan

- A un grupo alquileo C₂ a C₄,
- x un número de 1 a 100,
- y un número de 0 a 100,

R1 representa alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, alquil C₇-C₃₀-arilo,
 R2 representa un radical orgánico de la fórmula 3



en donde n representa un número de 1 a 100, y R

5 (1) se forma mediante abstracción formal de los átomos de hidrógeno de los grupos OH de etilenglicol, propilenglicol, glicerol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, poliglicerol, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, sorbitol, sorbitán, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y tris(hidroximetil)aminometano,

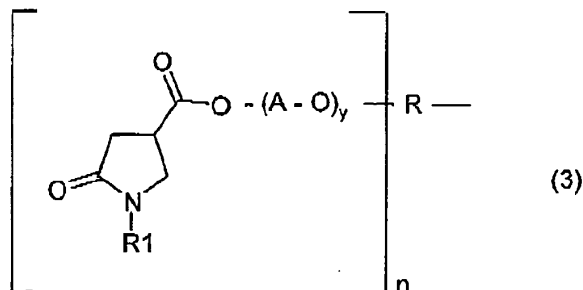
10 o

(2) representa un radical óxido de alqueno o poli(óxido de alqueno) con 1 a 30 átomos de carbono.

15 Otro objeto de la invención es el uso de compuestos de la fórmula 1 en cantidades de 0,01 a 2% en peso (referido al peso de la fase acuosa) para evitar la formación de hidratos de gas en fases acuosas que están relacionadas con una fase orgánica gaseosa, líquida o sólida.

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la inhibición de la formación de hidratos de gas, en el que a una fase acuosa, en la que se ha de evitar la formación de hidratos de gas, relacionada con una fase orgánica gaseosa, líquida o sólida, se añade al menos un compuesto de la fórmula 1 en cantidades de 0,01 a 2% en peso (referido al peso de la fase acuosa).

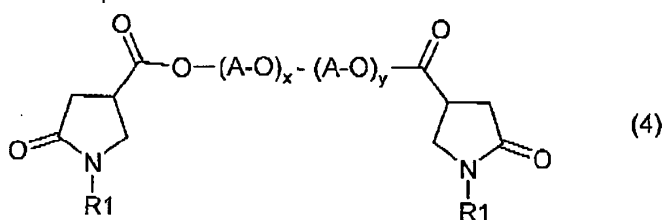
R2 representa un radical orgánico de la fórmula 3



25 en donde n representa 1-100, y R representa un radical óxido de alqueno o poli(óxido de alqueno) con 1 a 30 átomos de carbono, o

30 R se forma por abstracción formal de los átomos de hidrógeno de los grupos OH de etilenglicol, propilenglicol, glicerol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, poliglicerol, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, sorbitol, sorbitán, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y tris(hidroximetil)aminometano. Se pueden abstraer todos o sólo una parte de los átomos de hidrógeno de los polioles en la formación de R. Se prefiere que se abstraigan 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de hidrógeno de los grupos OH del poliol, es decir, portan radicales de la fórmula 2.

35 Otro objeto de la invención es un compuesto de la fórmula 4



en donde

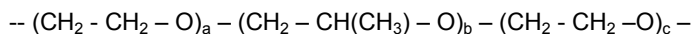
y representa en este caso un número de 1 a 100.

De acuerdo con la invención, también se pueden emplear mezclas de ácidos 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos sustituidos con diferentes radicales R1 para la preparación de los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico.

A representa preferiblemente radicales etileno o mezclas a base de radicales etileno y propileno.

En la cadena alcoxi reproducida por (A-O)_x o (A-O)_y, A significa preferiblemente un radical etileno o propileno, en particular un radical etileno. x e y significan, de preferencia independientemente uno de otro, un número entre 1 y 80, en particular entre 2 y 70, en especial entre 3 y 50. En el caso de la cadena alcoxi se puede tratar de una cadena de polímeros de bloques que presenta bloques alternantes de diferentes unidades alcoxi, preferiblemente unidades etoxi y propoxi. En este caso, también se puede tratar de una cadena con una secuencia estadística de las unidades alcoxi o de un homopolímero.

En una forma de realización preferida, -(A-O)_x- o -(A-O)_y- representa una cadena alcoxi de la fórmula

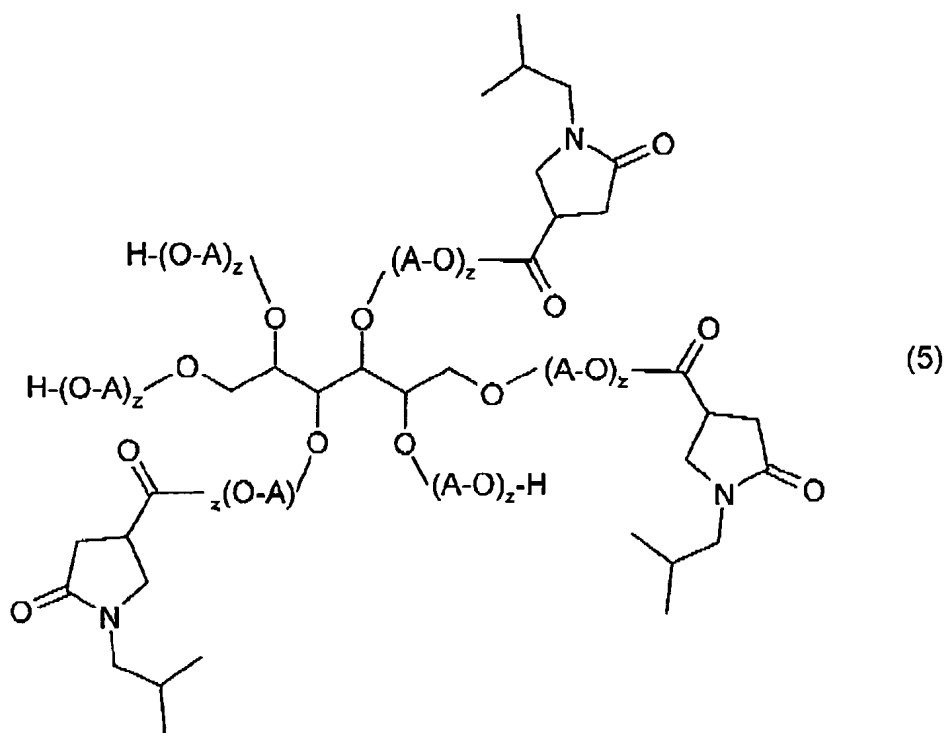


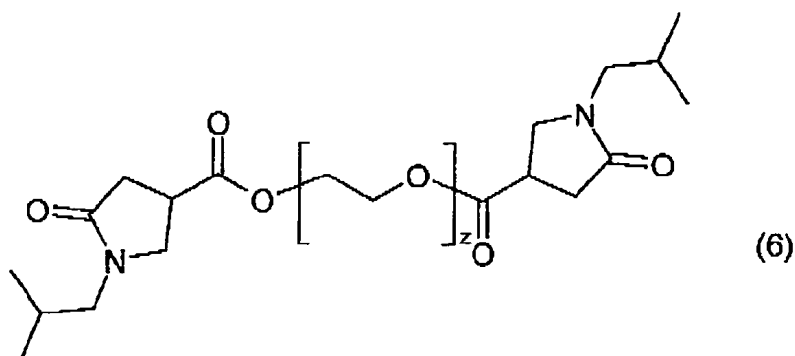
en donde significan

- a un número de 1 a 100, preferiblemente 5 a 80
- b un número de 0 a 100, preferiblemente 5 a 100
- c un número de 1 a 100, preferiblemente 5 a 80.

Todas las formas de realización tienen en común el que preferiblemente al menos el 50% en moles de los radicales (A-O) son radicales etoxi, en particular el 60 a 100% en moles son radicales etoxi.

Ejemplos de compuestos de acuerdo con la invención se representan en las fórmulas 5 y 6 siguientes:





en donde z puede adoptar los valores indicados para x e y.

5 Los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante esterificación de ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico con al menos un alcohol de la fórmula HO-(A-O)_x-R-(O-A)_y-OH. La preparación de los ácidos 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos 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.

10 La preparación de los ésteres de acuerdo con la invención es conocida en el estado de la técnica y tiene lugar mediante condensación no catalizada o catalizada con ácidos del ácido carboxílico con el correspondiente alcohol. Por lo general, la temperatura de reacción se encuentra entre 100 y 300°C, preferiblemente en 170 a 250°C. La relación molar de grupos OH en el alcohol al ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, que pasa a emplearse en la esterificación, se encuentra preferiblemente entre 1:0,3 y 1:1, en particular entre 1:0,5 y 1:1.

15 La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o a presión reducida. Como ácidos catalizadores se deben mencionar, por ejemplo, HCl, H₂SO₄, ácidos sulfónicos, H₃PO₄ o intercambiadores de iones de carácter ácido, que se utilizan en cantidades de 0,1 a 5% en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. La esterificación requiere, por lo general, 3 a 30 horas.

20 Los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico de acuerdo con la invención pueden emplearse solos o en combinación con otros inhibidores de hidratos de gas conocidos. Por lo general, al sistema que tiende a la formación de hidratos se le añadirá tal cantidad de éster del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico de acuerdo con la invención que, bajo las condiciones de presión y temperatura dadas, se obtenga una inhibición suficiente. Los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico de acuerdo con la invención se utilizan preferiblemente en cantidades entre 0,02 y 2% en peso (referido al peso de la fase acuosa). Si los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico de acuerdo con la invención se utilizan en mezcla con otros inhibidores de hidratos de gas, entonces la concentración de la mezcla es de 0,01 a 2 o bien de 0,02 a 1% en peso en la fase acuosa.

30 Los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico se disuelven preferiblemente, para la aplicación como inhibidores de hidratos de gas, en agua o en disolventes miscibles en agua (preferiblemente alcohólicos) tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, N-metilpirrolidona, así como monoalcoholes oxoetilados tales como butilglicol, isobutilglicol, butildiglicol. Ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico solubles en aceite se disuelven, preferiblemente para su aplicación como inhibidores de hidratos de gas, en disolventes no polares tales como cetonas C₃-C₈, por ejemplo diisobutilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona o alcoholes C₅-C₁₂, por ejemplo 2-etilhexanol.

Ejemplos

40 Preparación de los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico

Ejemplo 1

45 Preparación de di(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de trietilenglicol

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 143 g de ácido 1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 75 g de trietilenglicol así como 1,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 8 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 201 g de di(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato)

de trietilenglicol con un índice de saponificación de 268 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

- 5 Preparación de tri(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (trimetilolpropano + 9 OE)

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 143 g de ácido 1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 177 g de trimetilolpropano + 9 OE así como 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 15 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 304 g de tri(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (trimetilolpropano + 9 OE) con un índice de saponificación de 186 mg de KOH/g.

Ejemplo 3

- 15 Preparación de tri(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 18 OE)

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 143 g de ácido 1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 325 g de sorbitol + 18 OE así como 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 451 g de tri(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 18 OE) con un índice de saponificación de 125 mg de KOH/g.

Ejemplo 4

- 25 Preparación de hexa(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 30 OE)

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 143 g de ácido 1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 250 g de sorbitol + 30 OE así como 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 376 g de hexa(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 30 OE) con un índice de saponificación de 149 mg de KOH/g.

Ejemplo 5

- 35 Preparación de poli(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (decaglicerol + 30 OE)

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 143 g de ácido 1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 390 g de decaglicerol + 30 OE así como 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 30 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 516 g de poli(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (decaglicerol + 30 OE) con un índice de saponificación de 104 mg de KOH/g.

Ejemplo de Referencia 6

- 45 Preparación de di(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 400 + 10 OE)

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 143 g de ácido 1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 420 g de polipropilenglicol 400 + 10 OE así como 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 18 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 546 g de di(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 400 + 10 OE) con un índice de saponificación de 103 mg de KOH/g.

Ejemplo de Referencia 7

- 55 Preparación de di(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 600)

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 143 g de ácido 1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 300 g de polipropilenglicol 600 así como 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 426 g de di(1-metil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 600) con un índice de saponificación de 132 mg de KOH/g.

Ejemplo 8

Preparación de di(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de trietilenglicol

- 5 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 185 g de ácido 1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 75 g de trietilenglicol así como 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 8 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 243 g de di(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de trietilenglicol con un índice de saponificación de 231 mg de KOH/g.

10

Ejemplo 9

Preparación de tri(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (trimetilolpropano + 9 OE)

- 15 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 185 g de ácido 1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 177 g de trimetilolpropano + 9 OE así como 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 15 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 346 g de tri(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (trimetilolpropano + 9 OE) con un índice de saponificación de 163 mg de KOH/g.

20

Ejemplo 10

Preparación de tri(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 18 OE)

- 25 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 185 g de ácido 1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 325 g de sorbitol + 18 OE así como 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 492 g de tri(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 18 OE) con un índice de saponificación de 114 mg de KOH/g.

30

Ejemplo 11

Preparación de hexa(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 30 OE)

- 35 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 185 g de ácido 1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 250 g de sorbitol + 30 OE así como 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 419 g de hexa(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 30 OE) con un índice de saponificación de 135 mg de KOH/g.

40

Ejemplo 12

Preparación de poli(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (decaglicerol + 30 OE)

- 45 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 185 g de ácido 1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 390 g de decaglicerol + 30 OE así como 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 30 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 556 g de poli(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (decaglicerol + 30 OE) con un índice de saponificación de 100 mg de KOH/g.

50

Ejemplo de Referencia 13

Preparación de di(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 400 + 10 OE)

- 55 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 185 g de ácido 1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 420 g de polipropilenglicol 400 + 10 OE así como 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 18 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 586 g de di(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 400 + 10 OE) con un índice de saponificación de 95 mg de KOH/g.

60

Ejemplo de Referencia 14

Preparación de di(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 600)

- 5 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 185 g de ácido 1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 300 g de polipropilenglicol 600 así como 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 467 g de di(1-isobutil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 600) con un índice de saponificación de 120 mg de KOH/g.

10

Ejemplo 15

Preparación de di(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de trietilenglicol

- 15 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 380 g de ácido 1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 75 g de trietilenglicol así como 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 8 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 438 g de di(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de trietilenglicol con un índice de saponificación de 129 mg de KOH/g.

20

Ejemplo 16

Preparación de tri(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (trimetilolpropano + 9 OE)

- 25 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 380 g de ácido 1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 177 g de trimetilolpropano + 9 OE así como 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 15 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 540 g de tri(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (trimetilolpropano + 9 OE) con un índice de saponificación de 105 mg de KOH/g.

30

Ejemplo 17

Preparación de tri(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 18 OE)

- 35 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 380 g de ácido 1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 325 g de sorbitol + 18 OE así como 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 686 g de tri(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 18 OE) con un índice de saponificación de 82 mg de KOH/g.

40

Ejemplo 18

Preparación de hexa(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 30 OE)

- 45 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 380 g de ácido 1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 250 g de sorbitol + 30 OE así como 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 613 g de hexa(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (sorbitol + 30 OE) con un índice de saponificación de 92 mg de KOH/g.

50

Ejemplo 19

Preparación de poli(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (decaglicerol + 30 OE)

- 55 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 380 g de ácido 1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 390 g de decaglicerol + 30 OE así como 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 30 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 750 g de poli(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (decaglicerol + 30 OE) con un índice de saponificación de 72 mg de KOH/g.

60

Ejemplo de Referencia 20

Preparación de di(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 400 + 10 OE)

5 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 380 g de ácido 1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 420 g de polipropilenglicol 400 + 10 OE así como 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 18 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 780 g de di(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 400 + 10 OE) con un índice de saponificación de 72 mg de KOH/g.

10

Ejemplo de Referencia 21

Preparación de di(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 600)

15 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador, termómetro, dispositivo de barrido de nitrógeno así como puente de destilación se mezclaron 380 g de ácido 1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, 300 g de polipropilenglicol 600 así como 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron hasta 200°C. En el espacio de 20 h a 200°C se separaron por destilación aprox. 18 ml de agua. En este caso se obtuvieron aprox. 660 g de di(1-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxilato) de (polipropilenglicol 600) con un índice de saponificación de 85 mg de KOH/g.

20

Actividad de los compuestos de acuerdo con la invención como inhibidores de hidratos de gas

25 Con el fin de investigar el efecto inhibitor de los compuestos de acuerdo con la invención se utilizó un autoclave con agitador de acero con control de la temperatura, registrador de la presión y del momento de giro con un volumen interno de 450 ml. Para las investigaciones de la inhibición cinética, el autoclave se llenó con agua destilada y gas en una relación en volumen de 20:80, para investigaciones de la investigación de aglomerado se añadió adicionalmente condensado. A continuación se comprimió gas natural a 50 bar.

30 Partiendo de una temperatura de partida de 20°C, se enfrió hasta 4°C en el espacio de 3 h, luego se agitó durante 18 h a 4°C y se calentó de nuevo hasta 20°C en el espacio de 2 h. Con ello, se observa primeramente una disminución de la presión conforme a la compresión térmica del gas. Si durante el tiempo de subenfriamiento aparece la formación de gérmenes de hidratos de gas, entonces se reduce la presión medida, observándose un aumento del momento de giro medido y un ligero aumento de la temperatura. El crecimiento ulterior y la aglomeración creciente de los gérmenes de hidratos conducen, sin inhibidor, rápidamente a un aumento adicional del momento de giro.

35 Durante el calentamiento de la mezcla se descomponen los hidratos de gas, de modo que se alcanza el estado de partida de la serie de ensayos.

40 Como medida del efecto inhibitor de los compuestos de acuerdo con la invención se utiliza el tiempo desde alcanzar la temperatura mínima de 4°C hasta la primera absorción de gas (T_{ind}) o bien el tiempo hasta el aumento del momento de giro (T_{agg}). Tiempos de inducción o tiempos de aglomeración prolongados apuntan a un efecto como inhibidor cinético. El momento de giro medido en el autoclave sirve, por el contrario, como magnitud para la aglomeración de los cristales de hidratos. En el caso de un buen anti-aglomerante, el momento de giro que se constituye después de la formación de hidratos de gas se ha reducido claramente con respecto al valor ciego. En el caso ideal, se forman cristales de hidratos a modo de nieve, finamente distribuidos, en la fase de condensado que no se acumulan y, por consiguiente, no conducen a una obstrucción de las instalaciones que sirven para el transporte de gas y para la explotación de gas.

Resultados del ensayo

50 Composición del gas natural utilizado:
Metano 84,8%, etano 9,2%, propano 2,6%, butano 0,9%, dióxido de carbono 1,6%, nitrógeno 0,9%.

55 Como sustancia comparativa se utilizó un inhibidor de hidratos de gas a base de polivinilpirrolidona, adquirible en el comercio. La tasa de dosificación ascendió en todos los ensayos a 5000 ppm referida a la fase acuosa.

Éster del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico del Ejemplo	T _{ind} (h)	T _{agg} (h)
Valor ciego	0	0
1	12,4	12,5
2	13,1	13,3
3	14,1	14,1
4	14,3	14,5
5	12,8	13,0
6	9,9	10,1
8	20,9	22,1
9	22,0	23,4
10	24,0	24,9
11	25,7	26,5
12	23,3	23,5
13	15,1	15,8
Comparación	3,5	3,6

5 Tal como se puede reconocer por los resultados del ensayo anteriores, los ésteres del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico de acuerdo con la invención actúan como inhibidores de hidratos de gas cinéticos y muestran una clara mejora frente al estado conocido de la técnica.

Con el fin de examinar el efecto como inhibidores de aglomerados, en el autoclave de ensayo arriba utilizado se dispuso agua y bencina de ensayo (20% del volumen en la relación 1:2) y, referido a la fase acuosa, se añadieron 5000 ppm del aditivo respectivo.

10 En el caso de una presión del autoclave de 50 bar y una velocidad de agitación de 5000 rpm, la temperatura inicial de 20°C se redujo, en el espacio de 3 horas, a 4°C, luego se agitó durante 18 horas a 2°C y se calentó de nuevo. En este caso, se midió el tiempo de aglomeración hasta la aparición de aglomerados de hidratos de gas y el momento de giro que se manifiesta en el agitador, que es una medida de la aglomeración de los hidratos de gas.

15 Como sustancia comparativa se recurrió a un anti-aglomerante adquirible en el comercio (sal de amonio cuaternario).

Éster del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico del Ejemplo	T _{ind} (h)	T _{agg} (h)
Valor ciego	0,1	15,9
6	7,5	0,9
7	6,9	1,0
13	8,9	1,0
14	10,5	1,0
15	4,1	1,6
16	4,8	1,8
17	4,5	1,5
18	4,5	2,0
19	4,6	2,1
20	4,9	1,6
21	4,0	1,7
Comparación	2,6	4,1

20 Como se puede observar de estos ejemplos, los momentos de giro medidos están fuertemente reducidos en comparación con el valor ciego, a pesar de la formación de hidratos de gas. Esto habla a favor de un claro efecto inhibitor de los aglomerados de los compuestos de acuerdo con la invención. Adicionalmente, los compuestos de acuerdo con la invención presentan, bajo las condiciones de ensayo, también un claro efecto como inhibidores cinéticos. Todos los ejemplos muestran un comportamiento claramente mejor que el anti-aglomerante adquirible en el comercio (Comparación = estado conocido de la técnica).

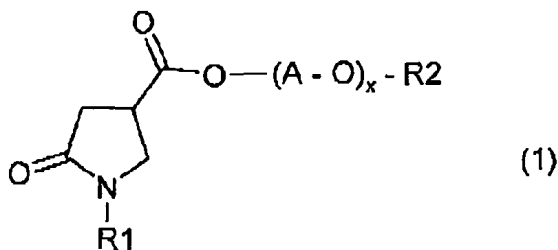
25 En lo que sigue se indica la degradabilidad biológica claramente mejorada (según OECD 306) de los compuestos de acuerdo con la invención en comparación con el estado conocido de la técnica (polivinilpirrolidona adquirible en el comercio).

ES 2 379 610 T3

Éster del ácido 1-alkil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico del Ejemplo	Degradabilidad biológica 28 días (OECD 306)
Polivinilpirrolidona	5
1	65
2	61
3	70
4	72
5	45
6	30
7	25
8	69
9	66
10	73
11	73
12	38
13	33
14	25
15	42
16	40
17	36
18	35
19	33
20	23
21	24

REIVINDICACIONES

1.- Compuestos de la fórmula 1



5 en donde significan

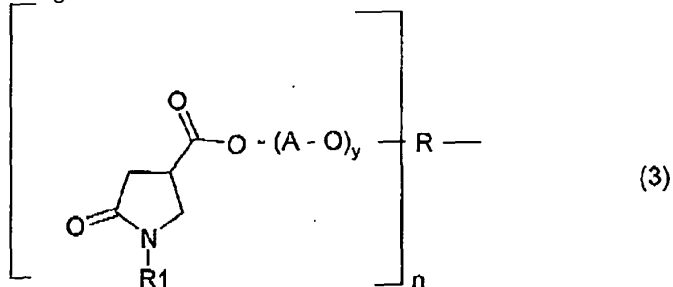
A un grupo alquileo C₂ a C₄,

x un número de 1 a 100,

y un número de 0 a 100,

R1 representa alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, alquil C₇-C₃₀-arilo,

10 R2 representa un radical orgánico de la fórmula 3



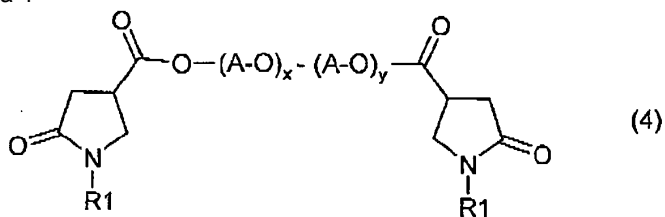
en donde n representa un número de 1 a 100, y R

15 (1) se forma mediante abstracción formal de los átomos de hidrógeno de los grupos OH de etilenglicol, propilenglicol, glicerol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, poliglicerol, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, sorbitol, sorbitán, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y tris(hidroximetil)aminometano,

o

20 (2) representa un radical óxido de alquileo o poli(óxido de alquileo) con 1 a 30 átomos de carbono.

2.- Compuestos de la fórmula 4



en donde significan

25 A un grupo alquileo C₂ a C₄,

x un número de 1 a 100,

y un número de 1 a 100, y

R1 representa alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, alquil C₇-C₃₀-arilo

30 3.- Compuestos según la reivindicación 1 ó 2, en donde x e y significan, independientemente uno de otro, un número de 2 a 80.

4.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde A representa radicales etileno, radicales propileno o mezclas a base de radicales etileno y propileno.

35 5.- Uso de compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 en cantidades de 0,01 a 2% en peso (referido al peso de la fase acuosa) para evitar la formación de hidratos de gas en fases acuosas que están relacionadas con una fase orgánica gaseosa, líquida o sólida.