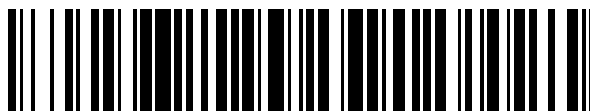


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 421**

51 Int. Cl.:
C23F 11/10 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C09K 8/54 (2006.01)
C09K 8/74 (2006.01)
C07D 207/277 (2006.01)
C10M 133/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08869811 .3**
96 Fecha de presentación: **10.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318568**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

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

30 Prioridad:
10.01.2008 DE 102008003828

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2012

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 2 384 421 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 junto a y en dispositivos para la extracción y el transporte de hidrocarburos en la extracción y procesamiento del petróleo, añadiendo al sistema corrosivo 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 metales entran en contacto con agua o también con sistemas bifásicos de aceite-agua, existe el riesgo de la corrosión. Éste está particularmente acentuado cuando la fase acuosa, como en el caso de procesos de obtención y procesamiento del petróleo, tiene un alto contenido en sales o es de carácter ácido debido a gases (ácidos) disueltos tales como dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, la explotación de un yacimiento y el procesamiento del petróleo no son posibles sin aditivos especiales para la producción de los equipos empleados.

15 Agentes anticorrosivos adecuados para la extracción y el procesamiento del petróleo son ciertamente ya conocidos desde hace tiempo, pero, por motivos de la protección del medio ambiente, son inaceptables en el futuro para aplicaciones en altamar.

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

25 Compuestos de alquilamonio cuaternarios (quats) representan agentes anticorrosivos alternativos del estado conocido de la técnica, los cuales, junto a las propiedades inhibidoras de la corrosión, pueden poseer también propiedades bio-estáticas. A pesar de una solubilidad en agua mejorada, los quats 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 anticorrosiva eficaz. La fuerte toxicidad para las algas y la moderada degradabilidad biológica limitan el empleo de los quats cada vez más a sectores de aplicación ecológicamente insensibles.

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

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 bien 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 pirrolidinocarboxílico solubles en aceite y sus usos en calidad de inhibidores de la corrosión en aceites y grasas lubricantes. Las aminas utilizadas para la formación de sales son, conforme a la invención, solubles en aceite.

45 En el documento US-3 224 968 se describen asimismo sales de amina de ácidos pirrolidinocarboxílicos solubles en aceite que encuentran aplicación como aditivos anti-herrumbre en aceites lubricantes. De nuevo, para la formación de las sales de amina se emplean aminas solubles en aceite (preferiblemente sustituidas con alquilo C₁₂-C₂₀). El documento US-3 224 975 describe los ácidos pirrolidincarboxílicos libres para el mismo uso.

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 C₁-C₅ o bien sustituyentes arilo C₆-C₁₀ en el nitrógeno de la pirrolidona. En líquidos hidráulicos, los compuestos muestran propiedades anticorrosivas, también en combinación con aminas alifáticas.

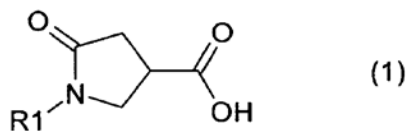
55 En el documento EP-A-0 069 512 se describen sales de ácidos 2-pirrolidona-4-carboxílicos N-sustituidos solubles en agua en calidad de agentes humectantes ("humectantes").

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

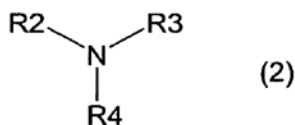
Sorprendentemente, se encontró ahora que sales en agua o bien dispersables en agua a base de una base nitrogenada y un ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituido muestran un efecto extraordinario como inhibidores de la corrosión, así como una buena degradabilidad biológica y toxicidad reducida.

5

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



y aminas de la fórmula (2)



10

en donde significan

R1 alquilo C₈ a C₃₀ o alquenilo C₈ a C₃₀

R2 hidrógeno o un grupo de la fórmula -(A-O)_x-H

R3, R4 hidrógeno, alquilo C₁ a C₄ o un grupo de la fórmula -(A-O)_x-H

15

A alquileno C₂ a C₄

x un número de 1 a 10,

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

20

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, agregando a un sistema corrosivo que está en contacto con las superficies metálicas, al menos una sal a base de compuestos de las fórmulas (1) y (2).

25

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

30

Hidrocarburos en el sentido de esta invención son compuestos orgánicos que son componentes del petróleo/gas natural, y sus metabolitos. 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, a ellos pertenecen también los otros componentes gaseosos del petróleo/gas natural tales como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

35

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

40

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.

R2 representa preferiblemente hidrógeno o representa -CH₂-CH₂-OH.

45

R3 y R4, independientemente uno de otro, representan preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, o representan -CH₂-CH₂-OH.

A representa preferiblemente etileno.

50

x representa preferiblemente un número de 2 a 8. Si el compuesto de la fórmula 2 contiene más de un grupo alcoxi, entonces x puede adoptar en cada uno de estos grupos alcoxi un valor diferente.

La fórmula (2) representa preferiblemente mono-, di- o tri-etanolamina. Conforme a la invención se encuentra

también el uso de alcanolaminas alcoxiladas, por ejemplo de N,N-dibutilaminoetanol etoxilado.

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

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

10 La preparación de los ácidos 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílicos N-sustituidos 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.

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

20 Las sales de acuerdo con la invención de las fórmulas (1) y (2) se preparan mediante una reacción de neutralización a granel o en sistema de disolventes 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 se añade, con agitación, el ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituido.

25 Aminas de la fórmula (2) utilizadas de manera preferida son, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilaminoetanol, 3-dimetilaminopropanol, N,N-dipropilaminoetanol, N,N-dibutilaminoetanol, 3-aminopropanol, isopropanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol.

Ejemplos:

30 Prescripción general para la preparación de sales de amonio del ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituido

35 En un sistema de aparatos de agitación convencionales se dispone 1 mol de amina y, con agitación, se calienta hasta 50°C. 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 del agua de reacción. A continuación, el ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituido se transforma, mediante adición de una cantidad equimolar de la correspondiente amina, en la sal de amonio del ácido 5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico N-sustituido. El producto obtenido se caracteriza por medio del índice de acidez (IA) y el nitrógeno de las bases (N-base). Los datos en porcentaje son porcentajes en peso referidos al peso de la sal de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

40 Sal de monoetanolamonio del ácido N-octil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico

45 A partir de 129 g de octilamina, 130 g de ácido itacónico y 61 g de monoetanolamina se obtuvieron 303 g de sal de monoetanolamonio del ácido N-octil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico con un IA = 174 mg de KOH/g y N-base = 4,6%.

Ejemplo 2

Sal de trietanolamonio del ácido N-octil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico

50 A partir de 129 g de octilamina, 130 g de ácido itacónico y 149 g de trietanolamina se obtuvieron 391 g de sal de trietanolamonio del ácido N-octil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico con un IA = 135 mg de KOH/g y N-base = 3,6%.

Ejemplo 3

55 Sal de N,N-dietil-(2-hidroxi)etilamonio del ácido N-cocoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico

A partir de 196 g de amina grasa de coco, 130 g de ácido itacónico y 117 g de N,N-dietilaminoetanol se obtuvieron 428 g de sal de N,N-dietil-(2-hidroxi)etilamonio del ácido N-cocoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico con un IA = 125 mg de KOH/g y N-base = 3,3%.

Ejemplo 4

Sal de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilamonio del ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico

5 A partir de 265 g de oleilamina, 130 g de ácido itacónico y 105 g de 2-(2-aminoetoxi)- etanol se obtuvieron 485 g de sal de 2-(2-hidroxi-etoxi)etilamonio del ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico con un IA = 104 mg de KOH/g y N-base = 2,8%.

Ejemplo 5

10 Sal de monoetanolamonio del ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico

A partir de 265 g de oleilamina, 130 g de ácido itacónico y 61 g de monoetanolamina se obtuvieron 440 g de sal de monoetanolamonio del ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico con un IA = 113 mg de KOH/g y N-base = 3,0%.

15 Eficacia de los compuestos de acuerdo con la invención como inhibidores de la corrosión

Los compuestos de acuerdo con la invención se examinaron en calidad de inhibidores de la corrosión en el ensayo de Shell-Wheel. Probetas de acero al C (norma DIN 1.1203 con superficie de 15 cm²) se sumergieron en una mezcla de agua salina/petróleo (9:1, disolución de NaCl al 5%, ajustada a pH 3,5 con ácido acético) y se expusieron durante 24 horas a este medio a una velocidad de rotación de 40 rpm a 70°C. 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 de masa de las probetas, referida a un valor ciego.

25 En las Tablas siguientes, "Comparativo 1" designa un quat de amina residual usual en el comercio a base de cloruro de dicoco-alquildimetilamonio, "Comparativo 2" un ejemplo del documento US-3 224 965 (ácido N-oleil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, inhibidor de la corrosión del estado conocido de la técnica), "Comparativo 3" 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 "Comparativo 4" 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).

30 Tabla 1: (Ensayo de Shell-Wheel)

Ejemplo	Inhibidor de la corrosión	Ø protección %
Comparativo 1	Quat convencional	36
Comparativo 2	Ácido N-oleoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico	60
Comparativo 3	Ácido N-oleoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con oleilamina	55
Comparativo 4	Ácido N-butil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con dibutilamina	21
6	Compuesto del Ejemplo 1	73
7	Compuesto del Ejemplo 2	69
8	Compuesto del Ejemplo 3	90
9	Compuesto del Ejemplo 4	89
10	Compuesto del Ejemplo 5	90

35 Los productos se examinaron, además, en el ensayo LPR (condiciones de 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
Comparativo 1	Quat convencional	54	61	74
Comparativo 2	Ácido N-oleoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico	2	10	23
Comparativo 3	Ácido N-oleoil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con oleilamina	1	8	17
Comparativo 4	Ácido N-butil-5-oxo-pirrolidin-3-carboxílico, sal con dibutilamina	4	12	25
11	Compuesto del Ejemplo 1	65	79	86
12	Compuesto del Ejemplo 2	59	76	81
13	Compuesto del Ejemplo 3	91	96	99
14	Compuesto del Ejemplo 4	90	96	99
15	Compuesto del Ejemplo 5	91	95	99

5 Tal como se puede reconocer por los resultados del ensayo anteriores, los productos de acuerdo con la invención muestran muy buenas propiedades anticorrosivas 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 Skeletonema Costatum)

10

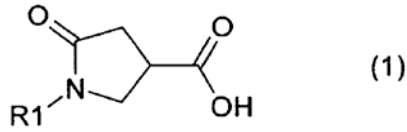
Ejemplo	Inhibidor de la corrosión	Degradabilidad biológica [%]	Toxicidad CE ₅₀ [mg/L]
Comparativo 1	Quat convencional	15	< 1
16	Compuesto del Ejemplo 1	85	> 100
17	Compuesto del Ejemplo 5	78	> 100

15

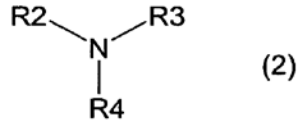
Como se puede reconocer claramente por la Tabla 3, los compuestos de acuerdo con la invención muestran una degradabilidad biológica mejor y una toxicidad más baja que el ejemplo comparativo del estado conocido de la técnica.

REIVINDICACIONES

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



5 y aminas de la fórmula (2)



en donde significan

- 10 R1 alquilo C₈ a C₃₀ o alquenido C₈ a C₃₀
 R2 hidrógeno o un grupo de la fórmula -(A-O)_x-H
 R3, R4 hidrógeno, alquilo C₁ a C₄ o un grupo de la fórmula -(A-O)_x-H
 A alquileo C₂ a C₄
 x un número de 1 a 10,
 en calidad de inhibidores de la corrosión solubles en agua o dispersables en agua.

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

20 3.- Uso según la reivindicación 1 y/o 2, en donde uno, dos o todos los radicales R2, R3 y R4 representan -CH₂-CH₂-OH.

4.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde x es un número de 2 a 10.

25 5.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en calidad de inhibidores de la corrosión junto a y en dispositivos para la extracción y el transporte de hidrocarburos en la extracción y procesamiento del petróleo.

6.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en calidad de inhibidores de la corrosión en coadyuvantes de tratamiento de metales.