

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 024**

51 Int. Cl.:

C04B 9/02	(2006.01)
C09K 3/18	(2006.01)
C09K 8/54	(2006.01)
A61K 39/35	(2006.01)
A61K 39/36	(2006.01)
C07K 1/12	(2006.01)
C07K 1/34	(2006.01)
D04H 1/64	(2012.01)
A23G 3/48	(2006.01)
A23G 3/42	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2009 PCT/US2009/046698**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2009 WO2009152125**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2009 E 09763416 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2291335**

54 Título: **Utilización de melanoidinas como agente anticorrosión**

30 Prioridad:

09.06.2008 US 59981

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

09.06.2017

73 Titular/es:

**SEARS PETROLEUM&TRANSPORT CORPORATION&SEARS ECOLOGICAL APPLICATIONS CO., LLC (100.0%)
1914 Black River Blvd.
Rome, NY 13440, US**

72 Inventor/es:

**HARTLEY, ROBERT, A. y
WOOD, DAVID, H.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 616 024 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

Utilización de melanoidinas como agente anticorrosión

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

Esta invención se refiere en general a la corrosión causada por la exposición a un entorno corrosivo y, más especialmente, a la utilización de un agente anticorrosivo que tiene una amplia gama de aplicabilidad en reducir la corrosión.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15 Los problemas de corrosión causados por la exposición a y/o la utilización de sales de cloruro ha sido un problema desde hace tiempo en muchas aplicaciones e industrias, que incluyen la descongelación y la anti-congelación de carreteras y puentes (a menudo causando una corrosión rebar), operaciones de taladrado de pozos de petróleo y otras aplicaciones industriales y marinas llevadas a cabo en entornos corrosivos. Una aplicación industrial común de sales de cloruro es su utilización en salmueras industriales. Una salmuera puede ser una solución acuosa de sales de cloruro sólo, o en combinación con cationes de sodio, potasio, calcio y magnesio.

20 Un enfoque para dirigirse a la corrosión ha sido la adición de diversos agentes anticorrosivos a las sales de cloruro o salmueras a fin de reducir el efecto corrosivo. Estos diversos aditivos pueden ser caros. Hasta un cierto punto, estos aditivos han sido ineficaces en controlar la corrosividad de las salmueras. De forma similar, la utilización de formulaciones descongelantes, las cuales comúnmente incluyen una sal de cloruro, inherentemente tienen un efecto corrosivo en las carreteras, puentes (incluyendo la corrosión rebar) y el entorno. Diversos aditivos anticorrosivos han sido utilizados con estas formulaciones con un éxito diverso.

25 La técnica anterior reconoce que la presencia de carbohidratos tales como jarabe de maíz y melazas, a menudo utilizados en aplicaciones descongelantes, reduce o inhibe la corrosión a un cierto nivel. Sin embargo, cuando la corrosión es un tema que debe ser taladrado, un componente inhibidor de la corrosión separado generalmente se añade a los carbohidratos. La principal razón para este enfoque es que cantidades excesivas de carbohidrato se requerirían a fin de obtener un efecto anticorrosivo significativo debido a la cantidad relativamente pequeña de porción anticorrosiva contenida en un carbohidrato determinado. En estos casos, se seleccionan agentes anticorrosivos específicos y/o sinterizados para que sean eficaces en concentraciones muy pequeñas (muy a menudo inferior al 1%) de modo que no afecten a las características esenciales del carbohidrato, tales como el punto de congelación, la viscosidad y el coste. De hecho, concentraciones excesivas de carbohidrato para conseguir una reducción significativa en la corrosión puede muy bien hacer el carbohidrato inadecuado para esta utilización pretendida (por ejemplo, como un descongelante eficaz).

30 Se puede ver a partir de lo anterior que existe la necesidad desde hace tiempo de una solución a estos problemas de corrosión, que incluyen el efecto en el entorno. Los documentos US 6,596,188 y US 6,641,753 se refieren a composiciones descongelantes y anticongelantes que comprenden melazas. El documento WO 2005/030920 se refiere a bebidas o aditivos para productos alimenticios que evitan o reducen los cambios de sabor inducidos por la luz; la composición añadida puede comprender melanoidinas. Sin embargo, estas técnicas anteriores no revelan la utilización de melanoidinas para reducir la corrosión de un sustrato.

45 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

50 La presente invención se refiere al descubrimiento de que las melanoidinas y fracciones de peso molecular más elevado de productos que contienen melanoidinas, proporcionan una inhibición de la corrosión significativa, lo cual hace estas melanoidinas adecuadas para utilizarlas como agentes anticorrosivos en entornos corrosivos. Además de ser altamente anticorrosivas, las melanoidinas de la presente invención son medioambientalmente adecuadas y no tóxicas y se pueden encontrar en los alimentos animales y en los productos alimenticios humanos. Existe una serie de aplicaciones e industrias en las que la corrosión es un problema en donde estos aditivos pueden ser utilizados (por ejemplo, aditivos a salmueras industriales, formulaciones descongelantes para carreteras y puentes, perforación de pozos de petróleo y otras aplicaciones industriales y marinas en donde la corrosión es un problema).

55 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

60 La figura 1 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la sacarosa.

La figura 2 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para un componente que tiene un peso molecular de 12.400.

65 La figura 3 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para melazas de grado brix 79,5.

La figura 4 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para una fracción A obtenida a partir de la precipitación de alcohol de las melazas.

5 La figura 5 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la fracción de peso molecular más alto (retenida) obtenida a partir de la diálisis de la fracción A.

La figura 6 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la fracción de peso molecular más bajo (impregnada) obtenida a partir de la diálisis de la fracción A.

10 La figura 7 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la fracción de peso molecular más alto (retenida) obtenida a partir de la ultrafiltración de las melazas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 La presente invención se refiere al descubrimiento de que las melanoidinas y las fracciones de peso molecular más alto de productos que contienen melanoidinas proporcionan una inhibición significativa de la corrosión, lo cual hace estas melanoidinas adecuadas para utilizarlas como agentes anticorrosivos en entornos corrosivos.

20 Las melanoidinas son polímeros de color marrón formadas por la interacción de aminoácidos y carbohidratos (por ejemplo, mono-, di- y oligosacáridos). Las melanoidinas están formadas por una reacción entre carbohidratos/sacáridos y aminoácidos durante un proceso acuoso a temperaturas elevadas (por ejemplo, de 70 a 120 °C. Esto es conocido como la reacción de Maillard la cual es una reacción compleja con una red de reacciones químicas consecutivas y paralelas.

25 Aunque los pesos moleculares de las melanoidinas pueden variar desde aproximadamente 400 hasta más de 100.000 dependiendo de las condiciones de la reacción (por ejemplo, temperatura, tiempo, pH, contenido de agua), el peso molecular de las melanoidinas adecuadas para utilizarlas en la presente invención está por encima de aproximadamente 10.000, con una gama preferida siendo aproximadamente de 12.400 y más elevada (esto es, melanoidinas de peso molecular más elevado).

30 Las melanoidinas contienen grupos (por ejemplo, amino, carboxil) los cuales pueden quelar iones de hierro. En las celdas de corrosión, los iones de hierro se producen en el ánodo de acero. La inhibición del proceso de corrosión en el ánodo ocurre cuando ocurre la quelación/formación de complejos de los iones de hierro. Se ha demostrado que el tipo de sacárido es un factor significativo en la reacción de quelación. Por ejemplo, la glucosa es más eficaz que la lactosa disacárido en la capacidad de aglutinación del hierro. También se ha demostrado que el ácido de glucosa/glutámico rápidamente forma complejos con varios cationes por ejemplo Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} y Zn^{2+} . Por lo tanto, ocurrirá la inhibición anódica.

35 El cátodo en la celda de corrosión requiere la presencia de oxígeno para que ocurra la corrosión. La extracción del oxígeno causa la inhibición catódica. Las melanoidinas de la reacción de Maillard han mostrado que tienen propiedades anti oxidantes. Los investigadores han examinado un modelo de glucosa/glicina y han encontrado efectos antioxidantes. Otros han utilizado el modelo glucosa/glicina y han encontrado que la fracción de peso molecular alto, con un peso molecular mayor que 12.400 era significativamente más eficaz que otras fracciones. Todavía otros han examinado los productos de la reacción de Maillard a partir de los sistemas del modelo lactosa/lisina y han concluido que las fracciones de peso molecular alto eran más coloreadas y tenían la actividad antioxidante más alta. Por lo tanto ocurrirá la inhibición catódica.

40 Las melazas derivadas de la caña de azúcar se seleccionaron como la fuente ejemplar para obtener las melanoidinas de peso molecular más alto. Las melanoidinas están presentes en las melazas, el cual es un producto de la fabricación y/o refinera de la sacarosa a partir principalmente de la caña de azúcar o la remolacha azucarera, aunque las melazas se pueden obtener a partir del procesado de fruta cítrica, almidón (a partir de maíz o sorgo) el cual es hidrolizado por enzimas y/o ácido, también a partir del extracto de semi-celulosa el cual es un producto de la fabricación de la madera prensada. Las melanoidinas se pueden derivar a partir de diferentes fuentes agrícolas (por ejemplo, maíz, trigo, cebada, arroz, remolacha azucarera y caña de azúcar, los cuales después del procesado, producen otros productos), licor de maíz fermentado (CSL), solubles condensados de cerveza (BCS), y solubles condensados destilados (DCS). Además, otros productos que tengan un perfil del peso molecular (GPC) similar a estos ejemplos conocidos con respecto a los componentes y las fracciones de peso molecular más alto también podrían proporcionar melanoidinas adecuadas para la inhibición de la corrosión.

45 Es conocido que una mezcla (por ejemplo, 80/20) de salmuera y melazas (por ejemplo, melazas de brix 79,5) proporciona significativamente más inhibición de la corrosión comparada con la corrosión causada por la salmuera sola. A fin de identificar los componentes en las melazas que contribuyen al efecto anticorrosivo del producto, la separación cromatográfica (por ejemplo, la columna cromatográfica, la cromatografía por permeación de gel) se puede utilizar para separar los componentes de una mezcla por tamaño, con los resultados representados en un perfil del cromatograma.

Por ejemplo, en algunos de los experimentos descritos en este documento, los perfiles cromatográficos se obtuvieron en diversas muestras diluidas utilizando cromatografía por permeación de gel (GPC) bajo las siguientes condiciones cromatográficas: columna (Bio-S- 3000), fase móvil (Azida sódica 0,05%), detector (índice refractivo), caudal (1,0 ml/min), volumen de inyección (10,0 µL) y tiempo de duración (20 minutos)

Las figuras 1 a 7 muestran los perfiles de la cromatografía por permeación de gel para diversos ejemplos. Cada perfil muestra picos para los pesos moleculares de los componentes presentes en la muestra. Los picos no necesariamente representan un compuesto individual, pero, particularmente a gamas de peso molecular más alto, pueden estar comprendidos por múltiples componentes o polímeros que tienen una composición heterogénea. Cada perfil también proporciona el tiempo que ha pasado antes de que un componente de peso molecular particular haya sido liberado a partir de la columna (tiempo de retención (RT)). Como regla general, cuanto más alto es el peso molecular del componente, más corto es el tiempo de retención. De forma similar, cuanto más bajo es el peso molecular del componente, más largo el tiempo de retención. Cada perfil también proporciona la altura y el área del pico que representa un componente de peso molecular particular, lo cual permite la determinación del porcentaje en peso de ese peso molecular particular en la muestra.

Por ejemplo, la figura 1 ilustra el perfil de cromatografía por permeación de gel para la sacarosa (peso molecular = 342) que tiene un tiempo de retención bajo aquellas condiciones de prueba particulares de 15,371 minutos. De forma similar, la figura 2 ilustra el perfil de cromatografía por permeación de gel para un componente que tiene un peso molecular de 12.400 que tiene un tiempo de retención bajo aquellas mismas condiciones de prueba de 12,993 minutos. De acuerdo con ello, sobre la base de aquellas normas y bajo aquellas mismas condiciones de prueba, para los componentes con pesos moleculares inferiores a 342, se podrían esperar tiempos de retención más largos que 15,371 minutos. De forma similar, para componentes con pesos moleculares mayores que 12.400, se podrían esperar tiempos de retención más cortos que 12,993 minutos.

La figura 3 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel para melazas de brix 79,5, el cual presenta un tiempo de retención de 15,360 minutos para el pico más significativo (esto es, la concentración más grande tiene un peso molecular que corresponde a un tiempo de retención de 15,360 minutos). Comparando este perfil de cromatografía por permeación de gel para las melazas (figura 3) con el perfil de cromatografía por permeación de gel para la sacarosa (peso molecular = 342) (figura 1) y el perfil de cromatografía por permeación de gel para un peso molecular normal de 12.400 (figura 2), se puede ver que existe una concentración significativa de sacarosa en las melazas y otros componentes de peso molecular inferior en las melazas (esto es, que habrían tenido tiempos de retención próximos a los 15,371 minutos para la sacarosa). Existe también una concentración muy baja de componentes de peso molecular más alto (esto es, que habrían tenido tiempos de retención cerca de o inferiores a 12,993 minutos para un peso molecular = 12.400).

Volviendo a los experimentos utilizados para identificar los componentes en las melazas que contribuyen al efecto anticorrosivo del producto, en un experimento, melazas de 79,5 brix (200 g/150 ml) se diluyeron (1:1) con agua destilada (200 g/200 ml) y se separaron en cinco fracciones (A - E) añadiendo cantidades crecientes de alcohol desnaturalizado (85% de metanol/15% de metanol) utilizando un procedimiento de precipitación de alcohol por adición secuencial. La precipitación de alcohol es un procedimiento de precipitación selectiva ampliamente utilizado para el aislamiento de fracciones de peso molecular más alto a partir de mezclas heterogéneas. En la precipitación del alcohol, se utiliza alcohol desnaturalizado como el no disolvente de una manera por etapas, filtrando el precipitado entre cada adición.

La fracción A fue un precipitado con la cantidad menor de mezcla de alcohol y contenía los componentes de peso molecular más alto, mientras la fracción E tenía la cantidad más alta de mezcla de alcohol y era la fracción de peso molecular más bajo de las melazas. Estos precipitados pudieron ser filtrados y secados.

La figura 4 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel para la fracción A con ocho picos, que muestra la inclusión de los componentes de peso molecular más alto con tiempos de retención cerca de o más cortos que el tiempo de retención para el peso molecular = 12.400 (tiempo de retención = 12,993 minutos), pero todavía teniendo una cantidad significativa de componentes de peso molecular más bajo con tiempos de retención cerca de o más largos que el tiempo de retención para la sacarosa (peso molecular = 342) (tiempo de retención = 15,371 minutos).

Una muestra de 100 ml de cada fracción (A - E) se mezcló entonces con 400 ml de un 30% de cloruro sódico para producir una mezcla 80/20 para pruebas de la velocidad de corrosión según el procedimiento TM-01-69 de la norma NACE modificado por Pacific Northwest Snowfighters (PNS).

La prueba de la velocidad de corrosión mostró que ciertas fracciones incluyen componentes que inhiben la corrosión, con fracciones A (55,5% de reducción), B (29,4% de reducción), y E (63,2% de reducción) todos reduciendo la corrosividad del cloruro de magnesio cuando se utiliza sólo.

Los análisis de los ácidos orgánicos de las melazas y estas fracciones demostraron que el ácido trans - aconítico, el cual proviene de la caña de azúcar, está presente en las melazas (1,63%) y más específicamente, la fracción A (0,88%) y la fracción B (0,23%), pero está ausente de la fracción E. El ácido aconítico es un compuesto que se

encuentra en el procesamiento del azúcar y es el ácido orgánico principal en el jugo del azúcar y el azúcar en bruto. El ácido aconítrico está ligado o asociado con polisacáridos con un peso molecular de 300.000.

5 El análisis de las proteínas de las melazas y estas fracciones demostraron que la proteína está presente en las melazas (5,2%) y más específicamente, fracción A (1,9%) y fracción E (1,6%).

10 El análisis de los aminoácidos de las melazas y estas fracciones demostraron que los aminoácidos están presentes en las melazas (0,37%) y más específicamente, en concentraciones de trazas en la fracción A y la fracción E, con el ácido aspártico, que tiene la concentración más significativa (0,25%).

15 El análisis de carbohidratos de estas fracciones demostraron que la concentración de carbohidratos presentes (después de la dilución) en la fracción E (5,25%) son suficientes para la mayor parte de la inhibición de la corrosión representada por esa fracción, pero las bajas concentraciones de carbohidratos presentes en las fracciones A (0,78%) y B (0,40%) no son suficientes para la mayor parte de la inhibición de la corrosión representada por esas fracciones.

20 La prueba de la velocidad de corrosión en las melazas y los carbohidratos seleccionados presentes en las melazas demostraron que la inhibición de la corrosión de las melazas es mayor que aquella de sus carbohidratos constituyentes solos. Adicionalmente, la prueba de la velocidad de corrosión demostró que la fracción A de peso molecular más alto (HMW), la cual contiene un 25% de los sólidos totales en las melazas, presenta una inhibición de la corrosión similar a la fracción E de peso molecular más bajo (LMW), la cual contiene el 60% del total de los sólidos en las melazas.

25 Considerando estos datos, se demostró que, sobre la base del peso, los componentes de peso molecular más alto en la fracción A tienen aproximadamente dos veces la actividad de inhibición de la corrosión de los carbohidratos de peso molecular más bajo en la fracción E. Esto sugirió la presencia de componentes de peso molecular más alto en la fracción A distintos de los carbohidratos que son ampliamente responsables de la inhibición de la corrosión demostrada por esa fracción. Estos componentes de peso molecular más alto son las melanoidinas.

30 Estos diversos análisis también indicaron que aproximadamente el 23% de los sólidos totales en las melazas no son ácidos orgánicos, proteínas, aminoácidos o carbohidratos, con una cantidad significativa de aquellos sólidos no identificados (3,5%) presentes en las fracciones A y E, los cuales muestran inhibición de la corrosión.

35 Para identificar adicionalmente los componentes de peso molecular más alto en las melazas y la fracción A (preparada utilizando precipitación de alcohol) que son ampliamente responsables de la inhibición de la corrosión, se pueden utilizar diversas técnicas, incluyendo la precipitación selectiva, diálisis, ultra filtrado o una combinación de estas técnicas.

40 En otro experimento, las melazas de 79,5 brix fueron sometidas a diálisis a temperatura ambiente utilizando una membrana de celulosa semi-permeable dedicada regenerada (RC) de los laboratorios Spectrum con un corte de peso molecular definido de 12.400. La membrana permite que los componentes que tienen pesos moleculares por debajo del corte pasen a través o impregnen la membrana ("impregnada"), dejando atrás los componentes que tienen pesos moleculares por encima del corte (y componentes de pesos moleculares más bajos próximamente asociados con ellos) que son detenidos o retenidos por la membrana ("retenida").

45 En el experimento, 3 g de las melazas se disolvieron en 30 ml de agua destilada contenida en la membrana de celulosa, la cual se colocó entonces en un cubilete de 2 l que contenía 500 ml de agua destilada. Un mezclador magnético agitó el contenido del cubilete. Después de por lo menos 24 horas de diálisis, el paquete de la membrana que contenía la fracción de peso molecular más alto marrón (retenida) se separó de la fracción de peso molecular más bajo amarilla (impregnada), la retenida marrón se disolvió entonces en 500 ml de agua destilada.

50 La fracción de peso molecular más alto marrón (retenida) contenía los componentes de peso molecular más alto con pesos moleculares mayores que el corte de la membrana de celulosa (12.400) así como los componentes de peso molecular más bajo que están próximamente asociados con los componentes de peso molecular más alto detenidos o retenidos por la membrana. Los datos de color marrón y peso molecular indican la presencia de melanoidinas en la fracción de peso molecular más alto (retenida).

55 La fracción de peso molecular más bajo amarilla (impregnada) contenía los componentes de peso molecular más bajo con pesos moleculares inferiores que el corte de la membrana (12.400) que pasaban a través o impregnaban la membrana. Los datos del color amarillo y el peso molecular tienden a indicar la ausencia o la presencia limitada de melanoidinas en la fracción de peso molecular más bajo (impregnada).

60 Después de la diálisis de las melazas, ambas la fracción de peso molecular más alto resultante (retenida) y la fracción de peso molecular más bajo (impregnada) contenían las cantidades relativas de componentes que estarían presentes en una solución de 0,6% de melazas (3 g de melazas/500 ml de agua destilada).

65

ES 2 616 024 T3

La prueba de la velocidad corrosión separada se realizó en soluciones de cloruro de sodio (3%) combinado con las melazas, la fracción de peso molecular más alto (retenida) y la fracción de peso molecular más bajo (impregnada) utilizando un procedimiento sobre la base de la prueba PNS, modificada para aumentar la velocidad requerida para realizar la prueba.

5 Los resultados de la prueba de la velocidad de la corrosión se representan en la Tabla 1.

Tabla 1

Solución de cloruro	Inhibidor de la corrosión (% en peso & mg/ml)	Pérdida de metal de acero (mg)	Reducción de la corrosión (%)
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	Nada	49,4	Nada
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	0,6% Melazas (424,2 mg/100 ml)	20,40	62,3
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	0,6% Retenida de peso molecular más alto (63,0 mg/100 ml)	13,04	75,9
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	0,6% Impregnada de peso molecular más bajo (no registrado)	23,92	55,8

10 La reducción en porcentaje en la corrosión para una solución particular se calcula tomando la diferencia entre la pérdida de metal de acero para esa solución y la pérdida de metal de acero para la solución de sal de cloruro y dividiendo esa diferencia por la pérdida de metal de acero para la solución de sal de cloruro y multiplicando esa relación por 100.

$$15 \quad \%CR = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100$$

En donde

20 w_1 = pérdida de peso de la solución de cloruro sin inhibir

w_2 = pérdida de peso de la solución de cloruro inhibida

25 Estos resultados demuestran que la fracción de peso molecular más alto (retenida) es un inhibidor de la corrosión mucho más potente que las melazas de la fracción de peso molecular más bajo (impregnada), a pesar del hecho de que el contenido de sólidos de la retenida (63,0 mg/100 ml) es significativamente inferior que el contenido de sólidos de las melazas (424,2 mg/100 ml) y la impregnada (no registrado, pero aproximadamente 360 mg/100 ml). Por ejemplo, incluso aunque la fracción de peso molecular más alto (retenida) tiene casi siete veces menos contenido de sólidos que las melazas (esto es, únicamente representa aproximadamente el 15% del peso en seco de las melazas o el 10% de las melazas líquidas), proporciona una reducción mucho mayor en la corrosión. Las melanoidinas presentes en la fracción de peso molecular más alto (retenida) inhiben la corrosión por ambas, la inhibición anódica y la catódica.

35 La prueba de la velocidad de corrosión separada se realizó en soluciones de cloruro de sodio (3%), cloruro de magnesio (3%) y cloruro de calcio (3%) combinados con la fracción de peso molecular más alto (retenida) utilizando la prueba PNS modificada. Muestras de 10 ml triplicadas fueron evaporadas hasta la sequedad en un horno durante una hora a 105°, enfriadas en desecadores durante treinta minutos y pesadas. El ciclo de secado, enfriado y desecado y pesado se continuó hasta que se obtuvo un peso constante (en mg/100 ml).

40 Los resultados de la prueba de la velocidad de corrosión se representan en la Tabla 2.

Solución de cloruro	Inhibidor de la corrosión (% en peso & mg/ml)	Pérdida de metal de acero (mg)	Reducción de la corrosión (%)
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	Nada	49,4	Nada
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	0,3% Retenida de peso molecular más alto (25,6 mg/100 ml)	20,0	59,5
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	0,6% Retenida de peso molecular más alto (57,8	17,6	64,4

	mg/100 ml)		
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	1,0% Retenida de peso molecular más alto (105,9 mg/100 ml)	12,0	75,7
3% de Cl ₂ Mg (3.000mg/100ml)	Nada	17,27	Nada
3% de Cl ₂ Mg (3.000mg/100ml)	0,6% Retenida de peso molecular más alto (65 mg/100 ml)	7,06	59,1
3% de Cl ₂ Ca (3.000mg/100ml)	Nada	38,10	Nada
3% de Cl ₂ Ca (3.000mg/100ml)	0,6% Retenida de peso molecular más alto (62,2 mg/100 ml)	6,54	82,8

Estos resultados demuestran que a medida que la concentración de la fracción de peso molecular más alto (retenida) se incrementa, también incrementa la inhibición de la corrosión. Resultados similares cuando se combinan con otras sales de cloruro (por ejemplo, cloruro de potasio) cabrían esperarse. Las melanoidinas presentes en la fracción de peso molecular más alto (retenida) inhiben la corrosión por ambas, la inhibición anódica y la catódica.

En otro experimento, la fracción A de las melazas de 79,5 brix se obtuvo utilizando el procedimiento de precipitación de alcohol descrito antes en este documento. Recordar que la figura 4 ilustra el perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para una fracción A, que muestra la inclusión de componentes de peso molecular más alto con tiempos de retención cerca de o más cortos que el tiempo de retención para un peso molecular = 12.400 (tiempo de retención = 12,993 minutos), pero todavía teniendo una cantidad significativa de componentes de peso molecular más bajo con tiempos de retención cerca de o más largos que el tiempo de retención para la sacarosa (peso molecular = 342) (tiempo de retención = 15,371 minutos). La fracción A fue sometida entonces al mismo proceso de diálisis descrito antes para las melazas utilizando una membrana de celulosa con un corte del peso molecular definido de 12.400.

Después de la diálisis, la fracción de peso molecular más alto (retenida) de la fracción A tenía un color marrón (similar pero menos intenso que el color de la fracción A) y contenía los componentes de peso molecular más alto con pesos moleculares mayores que el corte de la membrana de celulosa (12.400) así como componentes de peso molecular más bajo que están próximamente asociados con los componentes de peso molecular más alto detenidos o retenidos por la membrana. La figura 5 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la fracción de peso molecular más alto (retenida) de la fracción A, que indica un pico unimodal mayor a un tiempo de retención de aproximadamente 12 minutos, el cual está cerca de y es más corto que el tiempo de retención para un peso molecular = 12.400 (tiempo de retención = 12,993 minutos). Esto ilustra la concentración incrementada de componentes de peso molecular más alto en la fracción de peso molecular más alto (retenida) de la fracción A (figura 5) comparada con la fracción A (figura 4). Los datos del color marrón y el peso molecular indican la presencia de melanoidinas en la fracción de peso molecular más alto (retenida) de la fracción A.

La fracción de peso molecular más bajo (impregnada) de la fracción A tenía un color amarillo brillante y contenía los componentes de peso molecular más bajo con pesos moleculares inferiores que el corte de la membrana (12.400) que pasaban a través o impregnaban la membrana. La figura 6 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la fracción de peso molecular más bajo (impregnada) de la fracción A, que muestra cinco picos, todos con tiempos de retención más largos el tiempo el de retención para el peso molecular = 12.400 (tiempo de retención = 12,993 minutos). Esto ilustra la ausencia teórica de todos los componentes de peso molecular más alto en la fracción de peso molecular más bajo (impregnada) de la fracción A que fueron detenidos o retenidos por la membrana de celulosa. Los datos del color amarillo y el peso molecular indican la ausencia o la presencia limitada de melanoidinas en la fracción de peso molecular más bajo (impregnada) de la fracción A.

La fracción A de melazas fue sometida a hidrólisis utilizando 2M de ácido trifluoroacético calentado a 120 °C durante 2 horas. No se observó incremento en los picos de carbohidratos. El ácido causó que se formara un precipitado relacionado con el material de peso molecular más alto. La adición de hidróxido de sodio para neutralizar el ácido causó que el material de peso molecular más elevado se disolviera y otra vez fuera detectado por cromatografía por permeación de gel (GPC).

En otro experimento, se utilizó el ultra filtrado para identificar los componentes de peso molecular más alto en las melazas de 79,5 brix que eran ampliamente responsables de la inhibición de la corrosión. El ultra filtrado es un proceso accionado por presión en donde una corriente de fluido es bombeada a baja presión y a un caudal elevado a través de la superficie de membranas poliméricas semi-permeables delgadas con un corte de peso molecular definido. Al igual que con la diálisis anteriormente descrita, el ultra filtrado utiliza una membrana que tiene un corte

del peso molecular definido que permite que los componentes que tengan pesos moleculares por debajo del corte pasen a través o impregnen la membrana ("impregnada"), dejando atrás los componentes que tienen pesos moleculares por encima del corte (y los componentes de peso molecular más bajo próximamente asociados con ellos) que son detenidos o retenidos por la membrana ("retenida"). El equipo de ultra filtrado utilizado para el experimento fue un Sistema Quix Stand UltraFiltration (Amersham Biosciences, GE Healthcare) con un cartucho de fibra hueco UFP-10-E-3 MA, con un corte del peso molecular nominal de 10.000 y un área de la superficie de 110 cm².

En el experimento, 10 g de melazas se añadieron a 800 ml de agua destilada, se mezclaron y se añadieron al depósito de alimentación del sistema de ultra filtrado para obtener una fracción de peso molecular más alto (retenida) con componentes que tenían pesos moleculares por encima de 10.000 y una fracción de peso molecular más bajo (impregnada) con componentes que tenían pesos moleculares por debajo de 10.000. Se obtuvieron perfiles de cromatografía por permeación de gel (GPC) utilizando cromatografía de líquido a alta presión (HPLC) con un refractómetro diferencial Water 410 bajo las mismas condiciones de cromatografía que han sido descritas anteriormente.

Los tiempos de retención de referencia determinados para la comparación con algunos de los resultados de las pruebas obtenidas más tarde se representan en la Tabla 3.

Tabla 3

Peso molecular	Tiempo de retención (minutos)
342 (sacarosa)	11,38
1.400	10,61
6.900	9,49
12.400	8,93
20.100	8,41

La figura 7 ilustra un perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la fracción de peso molecular más alto (retenida) obtenida a partir del ultra filtrado de las melazas. El perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) para la fracción de peso molecular más alto (retenida) muestra un total de diez picos.

Los tiempos de retención, los porcentajes en peso y los pesos moleculares para cada uno de los picos se representan en la Tabla 4.

Tabla 4

Tiempo en minutos	% Curva por debajo del área	Peso molecular
5,753	2,15	Mayor que 100.000
7,634	0,89	40.000
8,536	1,68	18.500
8,789	1,34	14.000
9,150	5,36	10.000
9,594	7,28	7000
10,296	20,69	2700
10,866	0,47	990
11,412	54,27	342
11,768	5,89	180

Sobre la base del tiempo de retención para el peso molecular normal = 12.400 (tiempo de retención = 8,93) el perfil de cromatografía por permeación de gel (GPC) muestra que los componentes de peso molecular más alto con pesos moleculares mayores que 12.400 componen aproximadamente el 6% en peso de la fracción de peso molecular más alto (retenida), mientras los componentes de peso molecular más alto con pesos moleculares mayores o iguales a 10.000 componen aproximadamente el 10% de la retenida. Sobre la base de los resultados de los experimentos anteriores que demostraron que las fracciones de peso molecular más alto (retenida) presentaban una inhibición de la corrosión superior sobre las melazas, se realizó una prueba de la velocidad de corrosión adicional utilizando la retenida a partir del proceso de ultra filtrado para confirmar estos resultados anteriores.

Los resultados de la prueba de la velocidad de corrosión se representan en la Tabla 5.

Tabla 5

Solución de cloruro	Inhibidor de la corrosión (m/100 ml)	Inhibidor de la corrosión (ppm)	Pérdida de metal de acero (mg)	Reducción de la corrosión (%)
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	Nada	Nada	74,81	Nada
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	Melazas (904,5 mg/100 ml)	8.870	43,65	41,65
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	Melazas (219,2 mg/100 ml)	2.150	46,15	38,31
3% de Cl Na (3.000mg/100ml)	Retenida de peso molecular más alto (248,8 mg/100 ml)	2.440	26,90	64,04
3% de Cl ₂ Mg (3.000mg/100ml)	Retenida de peso molecular más alto (59,7 mg/100 ml)	585	39,36	47,39

5 Estos resultados demostraron una vez más la superior inhibición de la corrosión de la fracción de peso molecular más alto (retenida) comparada con las melazas. Por ejemplo, aunque la concentración de melazas (904,5 mg/100 ml) sobre una base del peso es aproximadamente quince veces mayor que la concentración de la fracción de peso molecular más alto (retenida) (59,7 mg/100 ml) en un ejemplo, la retenida resultó en aproximadamente una reducción de la corrosión un 6% mayor (una mejora relativa de aproximadamente el 14%).

10 Sobre la base de esos datos, sobre la base del peso, la fracción de peso molecular más alto (retenida) es aproximadamente 17 veces más eficaz como un inhibidor de la corrosión que las melazas (esto es, el 14% de mejora sobre una diferencia en peso de 15 veces). Los experimentos anteriormente descritos han mostrado que son los componentes de peso molecular más alto en la retenida de las melazas (esto es, aquellos componentes con pesos moleculares mayores que 10.000 o 12.400) los que proporcionan la inhibición de la corrosión mayor y menos inesperada. Estos componentes únicamente constituyen del 6% al 10% del peso de la retenida. Proporcionados estos datos, aquellos componentes de peso molecular más alto son aproximadamente de 170 a 280 veces más eficaces como un inhibidor de la corrosión que las melazas sobre la base del peso. Las melanoidinas presentes en la fracción un peso molecular más alto (retenida) inhiben la corrosión por ambas, la inhibición anódica y la catódica.

20 Existe una serie de aplicaciones e industrias en donde la corrosión es un problema en las que los aditivos que incluyen melanoidinas (o fracciones de peso molecular más alto de productos que contienen melanoidina) pueden ser utilizados (por ejemplo, aditivos a salmueras industriales, formulaciones descongelantes para carreteras y puentes, taladrado de pozos de petróleo y en otras aplicaciones industriales y marinas en donde la corrosión es un problema). Cualquier concentración adecuada de la fracción de peso molecular más alto del producto que contiene melanoidina que reduce eficazmente la corrosión en una sal de cloruro, salmuera o una formulación descongelante se puede utilizar. Una concentración típica puede variar desde aproximadamente 0,03 hasta el 10,0% en peso. Por ejemplo, una forma de realización de una formulación descongelante que utiliza las melanoidinas es un aditivo a una formulación conocida descongelante y anticongelante:

	% En peso
Carbohidrato de peso molecular bajo	3 a 60
Depresivo del punto de congelación inorgánico	5 a 35
Fracción de peso molecular más alto del producto que contiene melanoidina	0,03 a 10,0
Espesante	0,15 hasta 10 (opcional)

30 La composición básica de la formulación descongelante conocida consta de por lo menos los dos primeros de los tres componentes siguientes en solución acuosa dependiendo de las condiciones climatológicas ambientales, terreno, naturaleza y cantidad de precipitación congelación/nieve y preocupaciones medioambientales:

35 (1) Depresivos del punto de congelación inorgánico preferiblemente en forma de sales de cloruro las cuales incluyen cloruro de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de sodio. También pueden ser utilizados acetatos de metal, por ejemplo, acetato de magnesio calcio.

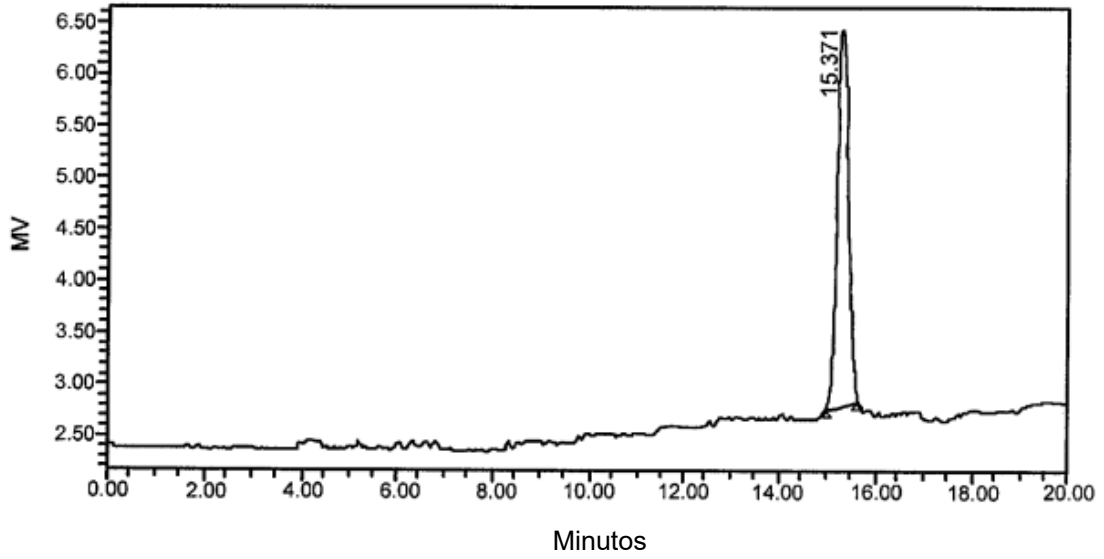
40 (2) Carbohidratos de peso molecular bajo en la gama de 180 a 1.500 (180 - 1.000 preferido) en donde el carbohidrato es por lo menos uno seleccionado del grupo que consta de glucosa, fructosa y sacáridos más altos a base de glucosa y/o fructosa y mezclas de las mismas. Estos carbohidratos se pueden obtener a partir de una amplia gama de productos agrícolas tales como aquellos derivados a partir del maíz, trigo, cebada, avena, caña de azúcar, remolacha azucarera etc. y productos tales como jarabe de maíz y melazas.

45 (3) Espesantes se utilizan en ciertas aplicaciones como el tercer componente clave para incrementar la viscosidad

5 de la composición de modo que el líquido permanezca en contacto con la superficie de la carretera o con las partículas sólidas en pilares de sal/arena, o sal/agregados, o sal sola, o arena o agregados. Los espesantes son principalmente derivados de la celulosa o carbohidratos de peso molecular alto. Los pesos moleculares típicos para los derivados de la celulosa son para las celulosas de metilo e hidroxilo metilo propilo desde aproximadamente 60.000 hasta 120.000 y para las celulosas de etilo hidroxilo desde aproximadamente 750.000 hasta 1.000.000. Los pesos moleculares de los carbohidratos varían desde aproximadamente 10.000 hasta 50.000.

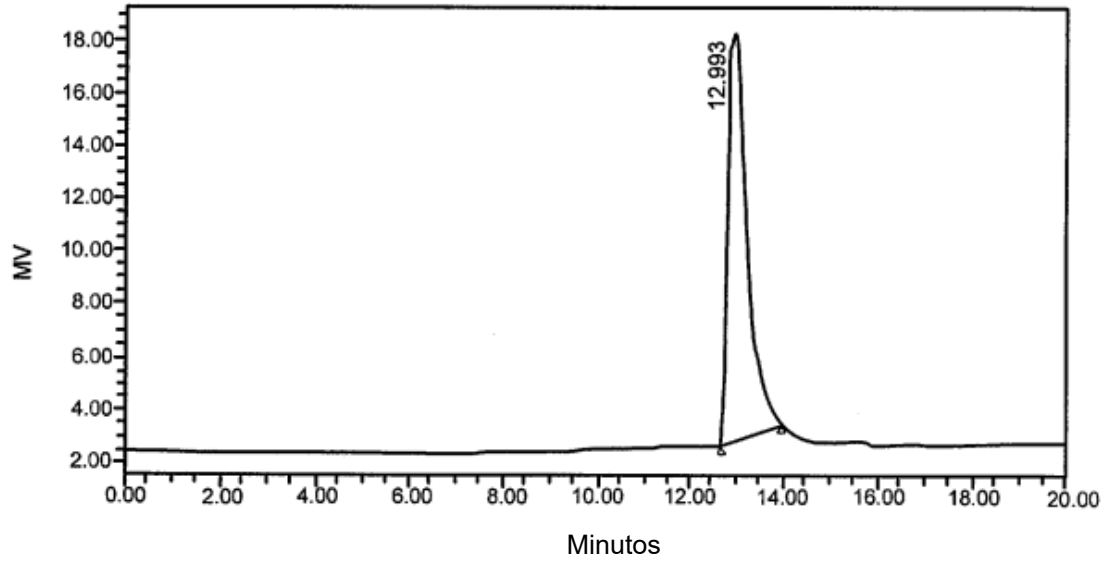
REIVINDICACIONES

- 5 1. La utilización de las melanoidinas como agentes anticorrosivos que tienen un peso molecular mayor que o igual a 10.000.
2. La utilización según la reivindicación 1 caracterizada por que las melanoidinas tienen un peso molecular mayor que o igual a 12.400.
- 10 3. La utilización según la reivindicación 1 o 2 en una composición que comprende una sal de cloruro.
4. La utilización según la reivindicación 3 caracterizada por que la sal de cloruro es por lo menos una seleccionada a partir del grupo que consta de cloruro de sodio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de potasio.
- 15 5. La utilización según la reivindicación 3 caracterizada por que la composición adicionalmente comprende un carbohidrato que tiene un peso molecular en la gama de 180 a 1500, en donde dicho carbohidrato es por lo menos uno seleccionado a partir del grupo que consta de glucosa, fructosa y sacáridos más elevados a base de glucosa y/o fructosa y mezclas de las mismas.
- 20 6. La utilización según la reivindicación 5 caracterizada por que la composición adicionalmente comprende un espesante seleccionado a partir del grupo que consta de derivados de celulosa y carbohidratos en la gama de 60.000 hasta 1.000.000 para los derivados de la celulosa y de 10.000 a 50.000 para los carbohidratos.
- 25 7. La utilización según la reivindicación 1 en una formulación descongelante para carreteras.
8. La utilización según la reivindicación 1 en la industria de la perforación de pozos de petróleo.
9. La utilización según la reivindicación 1 en una salmuera industrial.



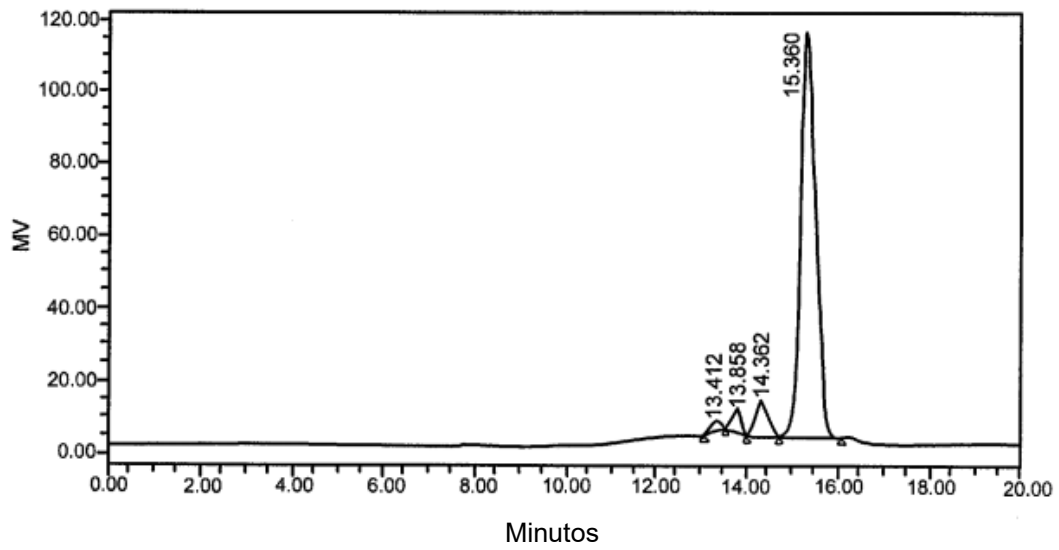
	Tiempo de retenida	Área	% Área	Altura
1	15,371	56705	100,00	3653

FIG. 1



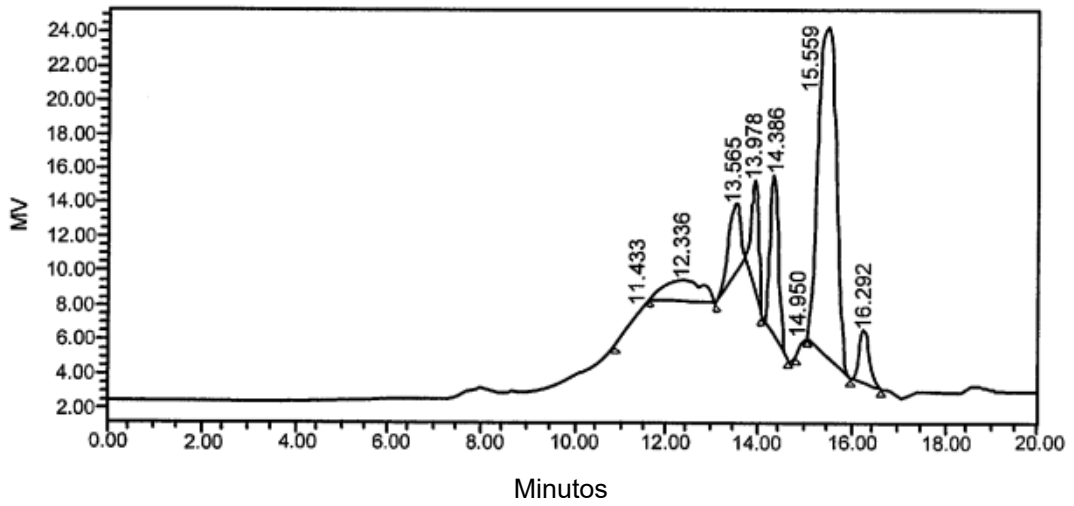
	Tiempo de retenida	Área	% Área	Altura
1	12,993	427043	100,00	15460

FIG. 2



	Tiempo de retención	Área	% Área	Altura
1	13.412	47703	1,71	2813
2	13.858	81292	2,91	6624
3	14.362	193944	6,94	10481
4	15.360	2473446	88,45	111325

FIG. 3



	Tiempo de retención	Área	% Área	Altura
1	11.433	3178	0,35	124
2	12.336	69529	7,62	1133
3	13.565	72029	7,90	3987
4	13.978	73438	8,05	6533
5	14.386	123275	13,51	9399
6	14.950	2181	0,24	256
7	15.559	520096	57,01	19416
8	16.292	48489	5,32	3091

FIG. 4

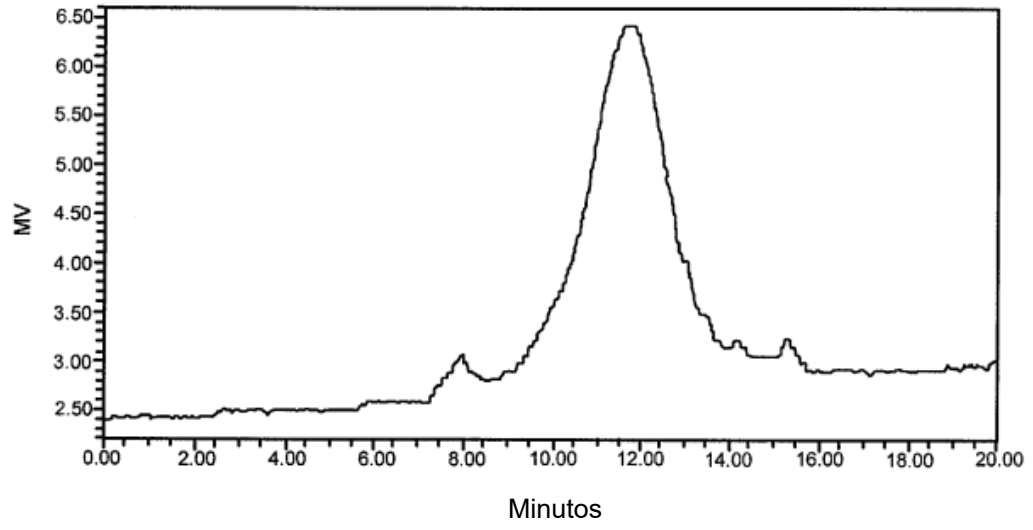
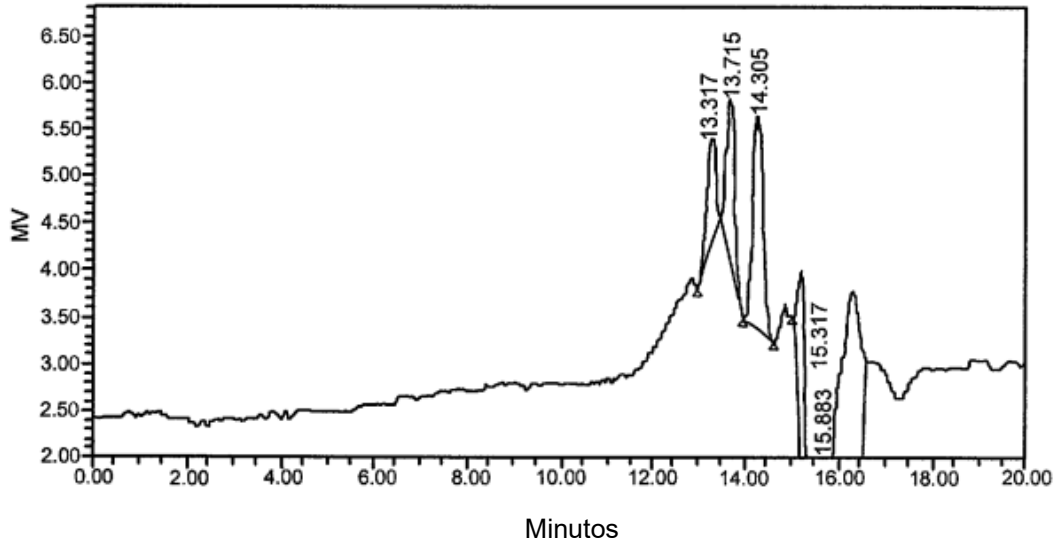
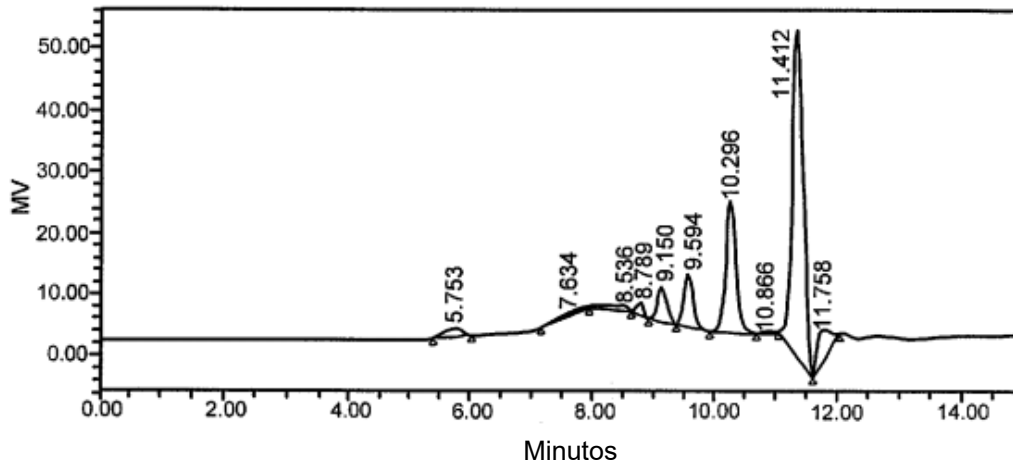


FIG. 5



	Tiempo de retención	Área	% Área	Altura
1	13,317	15056	2,63	1107
2	13,715	21899	3,82	1720
3	14,305	34320	5,99	2275
4	15,317	114793	20,02	9194
5	15,883	387280	67,55	10180

FIG. 6



	Tiempo de retención	Área	% Área	Altura
1	5,753	26959	2,15	1367
2	7,634	11228	0,89	477
3	8,536	21069	1,68	891
4	8,789	16901	1,34	2028
5	9,150	67304	5,36	5839
6	9,594	91250	7,26	8698
7	10,296	260066	20,69	21437
8	10,866	5920	0,47	544
9	11,412	682023	54,27	54010
10	11,758	73981	5,89	5190

FIG. 7