



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 796**

51 Int. Cl.:
C07D 207/28 (2006.01)
C09K 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06806626 .5**
96 Fecha de presentación : **31.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1951666**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Ésteres de ácido piroglutámico con una degradación biológica mejorada.**

30 Prioridad: **12.11.2005 DE 10 2005 054 038**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Brünigstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Leinweber, Dirk y**
Feustel, Michael

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 de ácido piroglutámico con una degradabilidad biológica mejorada.

5 El presente invento se refiere a ésteres de ácido piroglutámico y a su utilización como agentes inhibidores de hidratos de gases.

10 Los hidratos de gases son compuestos cristalinos de inclusión de moléculas de gases en agua, que se forman en determinadas condiciones de temperatura y presión (a una baja temperatura y una alta presión). En este caso, las moléculas de agua forman unas estructuras de jaula en torno a las correspondientes moléculas de gases. El armazón de retículo formado a partir de las moléculas de agua es termodinámicamente inestable y es estabilizado tan sólo mediante la incorporación y fijación de moléculas de gases. Estos compuestos similares al hielo, en dependencia de la presión y de la composición de los gases, pueden existir también por encima del punto de congelación del agua (hasta por encima de 25°C).

15 En las industrias del petróleo y del gas natural tienen una gran importancia, en particular, los hidratos de gases, que se forman a partir de agua y de los componentes de gases naturales, metano, etano, propano, isobutano, n-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. En particular, en el actual transporte de gas natural, la existencia de estos hidratos de gases constituye un gran problema, en especial cuando un gas húmedo, o unas mezclas de múltiples fases a base de agua, de un gas y de mezclas de alcanos, se somete(n) a unas bajas temperaturas bajo una presión alta. Aquí, la formación de los hidratos de gases, a causa de su insolubilidad y de su estructura cristalina, conduce al bloqueo de las más diferentes instalaciones de transporte, tales como conducciones tubulares (óleo- y gaseoductos), válvulas o instalaciones de producción, en las cuales a lo largo de unos tramos prolongados se transporta(n) a bajas temperaturas un gas húmedo o mezclas de múltiples fases, tal como ocurre en especial en las regiones más frías de la tierra o sobre el fondo marino.

20 Además, la formación de hidratos de gases, también en el caso del proceso de perforación para el descubrimiento de nuevos yacimientos de gas o de petróleo, puede conducir a problemas en unas correspondientes condiciones de presión y temperatura, por formarse hidratos de gases en los líquidos para el barrido de pozos de perforación.

30 Con el fin de evitar tales problemas, la formación de hidratos de gases en gaseoductos, en el caso del transporte de mezclas de múltiples fases o en líquidos para el barrido de pozos de perforación, se puede reprimir mediante el empleo de elevadas cantidades (más de 10% en peso, en relación con el peso de la fase de agua) de alcoholes inferiores, tales como metanol, glicol o di(etilenglicol). La adición de estos aditivos da lugar a que el límite termodinámico de la formación de hidratos de gases se desplace en dirección hacia más bajas temperaturas y más altas presiones (inhibición termodinámica). Mediante la adición de estos agentes inhibidores termodinámicos se provocan, no obstante, grandes problemas de seguridad (relacionados con el punto de inflamación y con la toxicidad de los alcoholes), problemas logísticos (grandes depósitos de almacenamiento, reciclamiento de estos disolventes) y unos costos correspondientemente altos, en especial en el caso del transporte en alta mar (en inglés offshore).

40 Hoy en día se está intentando, por lo tanto, reemplazar a los agentes inhibidores termodinámicos, añadiendo, en unos intervalos de temperatura y presión, en los cuales se pueden formar hidratos de gases, ciertos aditivos en unas proporciones < 2%, los cuales o bien retrasan en el tiempo la formación de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos) o mantienen de pequeño tamaño y por consiguiente bombeables a los aglomerados de hidratos de gases, de manera tal que éstos puedan ser transportados a través del óleo- o gaseoducto (los denominados agentes inhibidores de aglomerados o antiaglomerantes). Los agentes inhibidores empleados en tales casos impiden o bien la formación de núcleos y/o el crecimiento de las partículas de hidratos de gases, o modifican el crecimiento de los hidratos, de tal manera que resultan partículas de hidratos de menor tamaño.

50 Como agentes inhibidores de los hidratos de gases se describieron en la bibliografía de patentes, junto a los conocidos agentes inhibidores termodinámicos, un gran número de clases de sustancias tanto monoméricas como también poliméricas, que constituyen unos agentes inhibidores cinéticos o antiaglomerantes. Tienen una importancia especial en este contexto unos polímeros con una cadena principal (en inglés backbone) de carbonos, que en los grupos laterales contienen estructuras de amidas tanto cíclicas (radicales de pirrolidona o caprolactama) como también acíclicas.

55 Así, en el documento de solicitud de patente internacional WO-94/12761 se describe un procedimiento para la inhibición cinética de la formación de hidratos de gases mediante la utilización de ciertas poli(vinil-lactamas) con un peso molecular medio ponderado de $M_w > 40.000$ D (Dalton), y en el documento WO-93/25798 se divulga un procedimiento de este tipo mediando utilización de polímeros y/o copolímeros de la vinil-pirrolidona con un peso molecular de $M_w > 5.000$ hasta 40.000 D.

60 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.896.123 divulga unos agentes inhibidores de hidratos de gases, que pueden contener ciertos copolímeros a base de un ácido metacrílico alcoxilado sin cierre con alquilo en los extremos y de compuestos N-vinílicos cíclicos.

65 En el documento de patente de los EE.UU. 5.244.878 se describe un procedimiento para la retardación de la formación o para la disminución de la tendencia a la formación de hidratos de gases. Para ello, se utilizan unos

polioles, que están esterificados con ácidos grasos o con anhídridos de ácidos alquénil-succínicos. Los compuestos preparados no tienen ninguna función de aminoácido, que pudiese interaccionar con clatratos (moléculas de jaula).

Los aditivos descritos poseen una actividad solamente restringida como agentes inhibidores cinéticos de los hidratos de gases y/o como agentes antiaglomerantes, tienen que utilizarse conjuntamente con aditivos concomitantes (co-aditivos), o no son obtenibles en una cantidad suficiente o lo son solamente con altos precios.

Con el fin de poder emplear agentes inhibidores de hidratos de gases, incluso en el caso de un subenfriamiento más fuerte que en el momento actual, es decir, más hacia dentro de la región de los hidratos, se necesita un aumento adicional del efecto, en comparación con el de los agentes inhibidores de hidratos del estado de la técnica. Adicionalmente, se desean unos productos mejorados con respecto a su degradabilidad biológica y su toxicidad.

Fue misión del presente invento, por lo tanto, encontrar unos aditivos mejorados, que a la vez deceleren la formación de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos) y también mantengan pequeños y bombeables a los aglomerados de hidratos de gases (agentes antiaglomerantes), para garantizar de esta manera un amplio espectro de aplicaciones con un alto potencial de actividad. Además, ellos deberían estar en situación de reemplazar a los agentes inhibidores termodinámicos utilizados en el momento actual (metanol y glicoles), que causan considerables problemas de seguridad y problemas logísticos.

Puesto que los agentes inhibidores, que se utilizan actualmente, tales como una poli(vinil-pirrolidona) y una poli(vinil-caprolactama), tienen solamente una moderada degradabilidad biológica, los compuestos conformes al invento deberían tener además una degradabilidad biológica mejorada.

Dentro del estado de la técnica se conocen ciertos ésteres de ácido piroglutámico, que encuentran utilización no como agentes inhibidores de hidratos de gases sino en otros sectores.

Así, el documento US-3.565.794 divulga ésteres y amidas del ácido piroglutámico, que comprenden grupos amino, alcoxi, ariloxi, cicloalcoxi o heteroalcoxi, y su utilización como un disolvente selectivo para hidrocarburos en la extracción de compuestos aromáticos.

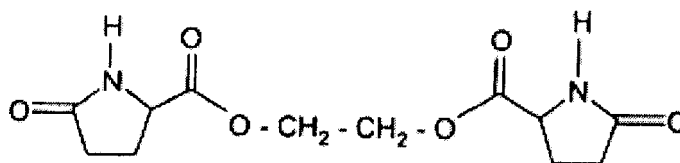
El documento US-4.774.255 divulga ésteres de ácido piroglutámico de ácidos α -hidroxi-carboxílicos, que son esterificados, por su parte, con mono- o polioles. Los compuestos obtenidos contienen siempre por lo menos el mismo número de funciones de éster que de unidades estructurales de ácido piroglutámico.

El documento de solicitud de patente alemana DE-A-25.58.909 divulga unos compuestos, que se forman mediante reacción de ácido piroglutámico con alcoholes mono- o plurivalentes, y por subsiguiente alcoxilación del éster obtenido. Estos compuestos están alcoxilados junto al átomo de nitrógeno del ácido piroglutámico, y no contienen ningún tipo de grupos alcoxi, que unan a las unidades estructurales de ácido piroglutámico con las unidades estructurales de un alcohol.

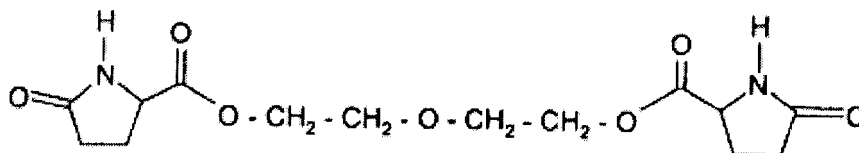
El documento DE-A-21.02.171 divulga unos ésteres de ácido piroglutámico con alcoholes de C_{19} a C_{30} saturados, y su aplicación terapéutica y cosmética sobre la piel.

El documento de solicitud de patente japonesa JP-A-48.082.046 divulga unos ésteres de ácido piroglutámico de poliglicoles sin un remate en los extremos, así como polioles sin grupos alcoxi.

J. Fontán: "Productos de condensación del ácido glutámico con glicoles" Revista de Plásticos Modernos, tomo 21, 1970, páginas 927-932, divulga los compuestos



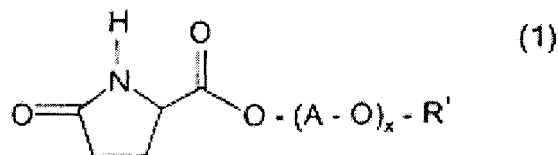
y



ES 2 318 796 T3

Tal como se encontró por fin de manera sorprendente, ciertos ésteres del ácido piroglutámico, que son tanto solubles en agua como también solubles en aceites, se adecuan como agentes inhibidores de hidratos de gases. Estos ésteres, según sea su estructura, pueden tanto retardar la formación de núcleos y el crecimiento de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos de hidratos de gases) como también reprimir la aglomeración de hidratos de gases (agentes antiaglomerantes). Además, los compuestos conformes al invento tienen una degradabilidad biológica manifestamente mejorada.

Son objeto del presente invento los compuestos de la fórmula 1

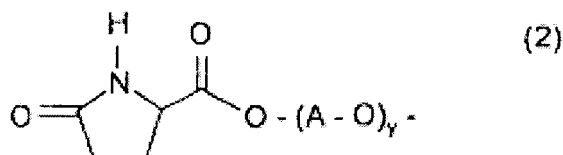


en la que

A significa un grupo alquileo de C₂ a C₄

x significa un número de 1 a 100

R' significa un radical alifático, cicloalifático o aromático, el cual contiene por lo menos una unidad estructural de la fórmula 2



e

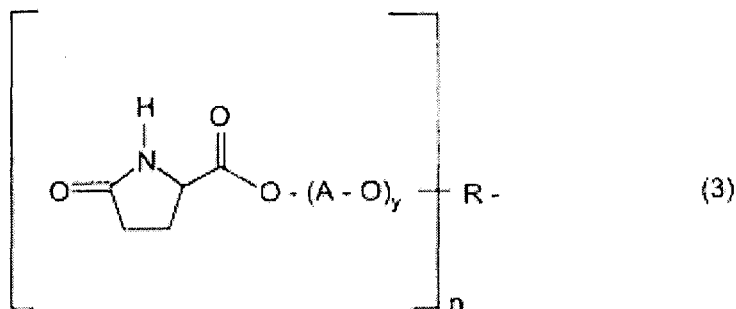
y significa un número de 0 a 100,

con la condición de que han de estar excluidos aquellos compuestos, en los que R' representa la unidad estructural de la fórmula 2, x representa uno e y representa cero o uno.

Un objeto adicional del invento es la utilización de los compuestos de la fórmula 1 en unas proporciones de 0,01 a 2% en peso (referidas al peso de la fase acuosa) con el fin de impedir la formación de hidratos de gases en fases acuosas, que están en vinculación con una fase orgánica gaseosa, líquida o sólida.

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la inhibición de la formación de hidratos de gases, en el que a una fase acuosa, que está en vinculación con una fase orgánica gaseosa, líquida o sólida, en la que se debe de impedir la formación de hidratos de gases, se le añade por lo menos un compuesto de la fórmula 1 en unas proporciones de 0,01 a 2% en peso (referido al peso de la fase acuosa).

R' representa un radical orgánico, que contiene una o varias unidades estructurales de la fórmula 2. Él se puede reproducir en general por la fórmula 3



ES 2 318 796 T3

en la que n representa 1 - 100, y R es un radical alifático, cicloalifático o aromático, el cual puede contener heteroátomos y lleva por lo menos (n+1) átomos de hidrógeno activos, que pueden ser sustituidos por una alcoxilación, y que lleva n unidades estructurales de la fórmula 2. R representa de manera preferida un radical orgánico con dos a seis átomos de hidrógeno activos. Los átomos de hidrógeno activos pueden proceder, por ejemplo, de grupos hidroxilo, grupos amino o grupos carboxilo, que están unidos con radicales alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, alquil-arilo o poli(oxialquilenos).

R representa, en una forma de realización preferida, un radical orgánico con dos átomos de hidrógeno activos y hasta 100 átomos de carbono. Como consecuencia de ello, n es entonces 1.

En una forma de realización preferida del invento, R es un radical, que comprende a lo sumo un grupo de éster o a lo sumo un grupo de ácido carboxílico. Por este concepto se entiende que R o bien comprende un grupo de éster o un grupo de ácido carboxílico, o bien no comprende ni un grupo de éster ni un grupo de ácido carboxílico. R puede comprender unos sustituyentes adicionales arbitrarios, por ejemplo, unos sustituyentes amino o amido. R representa de manera especialmente preferida un radical de óxido de alquilenos o de poli(óxido de alquilenos), con 1 a 30 átomos de carbono.

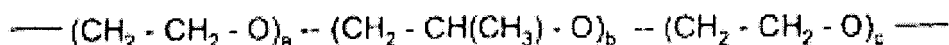
En una forma de realización adicional preferida, R es un radical que resulta mediante una abstracción formal de los átomos de hidrógeno de los grupos OH de un poliol. Polioles preferidos son etilenglicol, propilenglicol, glicerol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, un poliglicerol, trimetilol-propano, pentaeritritol, di(pentaeritritol), tri(pentaeritritol), sorbitol, sorbitán, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol) y tri(propilenglicol). La totalidad o sólo una parte de los átomos de hidrógeno de los polioles se puede abstraer en el caso de la formación de R. Se prefiere que sean abstraídos 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de hidrógeno de los grupos OH del poliol, es decir de radicales de la fórmula 2.

R puede ser también un enlace simple. En este caso, R' es reproducido por la fórmula 2.

A representa de manera preferida radicales de etileno o mezclas de radicales de etileno y propileno.

En la cadena de alcoxi reproducida por (A-O)_x ó (A-O)_y, los A significan de manera preferida un radical de etileno o propileno, en particular un radical de etileno. Los x e y significan de manera preferida, independientemente unos de otros, un número comprendido entre 1 y 80, en particular entre 2 y 70, especialmente entre 3 y 50. En el caso de la cadena de alcoxi se puede tratar de una cadena de un polímero de bloques, que tiene bloques alternantes de diferentes unidades de alcoxi, de manera preferida unidades de etoxi y propoxi. En este caso, se puede tratar también de una cadena con una sucesión estadística de las unidades de alcoxi, o de un homopolímero.

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



en la que

los a significan un número de 1 a 100, de manera preferida de 5 a 80

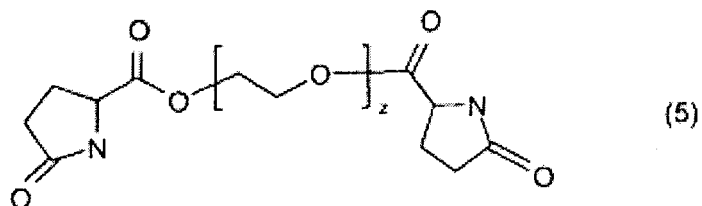
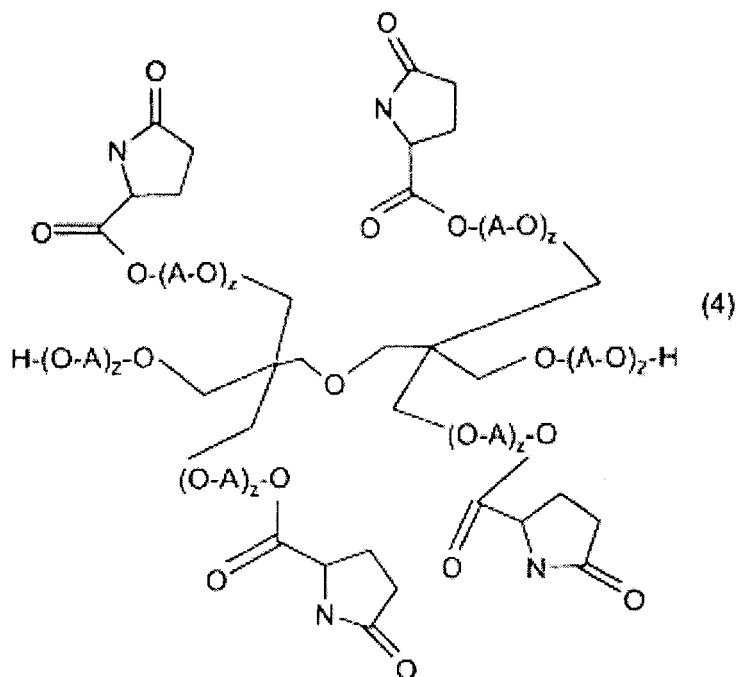
los b significan un número de 0 a 100, de manera preferida de 5 a 100

los c significan un número de 1 a 100, de manera preferida de 5 a 80.

En una forma adicional preferida de realización, -(A-O)_n- representa un radical etoxi con 1 a 100 unidades de etoxi.

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

Ejemplos de unos compuestos conformes al invento se indican en las siguientes fórmulas 4 y 5:



en las que z puede adoptar los valores indicados para x e y . La fórmula 5 corresponde al caso de que R sea un enlace simple.

Los ésteres de ácido piroglutámico conformes al invento se pueden preparar mediante esterificación del ácido piroglutámico (puro en cuanto a enantiómeros o racémico) o de ácido glutámico (de manera preferida ácido L-glutámico) con por lo menos un alcohol de la fórmula $\text{HO}-(\text{A}-\text{O})_x-\text{R}-(\text{O}-\text{A})_y-\text{OH}$. La preparación de los ésteres conformes al invento es conocida en el estado de la técnica y se efectúa mediante una condensación no catalizada, o una condensación catalizada con ácidos, del ácido carboxílico con el correspondiente alcohol. La temperatura de reacción se encuentra por lo general entre 100 y 300°C, de manera preferida en 170 hasta 250°C.

La relación molar, que pasa a utilizarse al realizar la esterificación, de grupos OH situados en el alcohol, al ácido piroglutámico o al ácido glutámico se encuentra de manera preferida entre 1:0,3 y 1:1, en particular entre 1:0,5 y 1:1.

La reacción se puede llevar a cabo a la presión atmosférica o a una presión reducida. Como ácidos catalizadores se han de citar, por ejemplo, HCl, H_2SO_4 , ácidos sulfónicos, H_3PO_4 o intercambiadores de iones de carácter ácido, que se utilizan en unas proporciones de 0,1 a 5% en peso, referidas al peso de la mezcla de reacción. La esterificación exige, por lo general, de 3 a 30 horas.

Para la preparación de los ésteres de ácido piroglutámico conformes al invento, junto al ácido piroglutámico, se puede utilizar también el ácido glutámico, que se hace reaccionar directamente para dar un éster de ácido piroglutámico. Correspondientemente, entonces se formarán 2 moles de agua de reacción por cada función esterificada de alcohol. Como productos secundarios se pueden formar en este caso también ésteres de ácido glutámico, que, no obstante, no perturban a la utilización conforme al invento de los ésteres de ácido piroglutámico como agentes inhibidores de hidratos de gases.

Los ésteres de ácido piroglutámico conformes al invento se pueden emplear por sí solos o en combinación con otros agentes inhibidores conocidos de hidratos de gases. Por lo general, al sistema que tiende a la formación de hidratos se le añadirá una cantidad tal del éster de ácido piroglutámico conforme al invento, que en las condiciones dadas de

ES 2 318 796 T3

presión y temperatura se obtenga una inhibición suficiente. Los ésteres de ácido piroglutámico conformes al invento se utilizan de manera preferida en unas proporciones de 0,02 a 1% en peso (referidas al peso de la fase acuosa). Si los ésteres de ácido piroglutámico conformes al invento se utilizan en mezcla con otros agentes inhibidores de hidratos de gases, entonces la concentración de la mezcla es de 0,01 a 2, o respectivamente de 0,02 a 1% en peso en la fase acuosa.

Los ésteres de ácido piroglutámico se disuelven de manera preferida para su utilización como agentes inhibidores de hidratos de gases en el seno de disolventes alcohólicos miscibles con agua, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol así como monoalcoholes oxietilados, tales como butilglicol, isobutilglicol, butildiglicol.

Ejemplos

Preparación de los ésteres de ácido piroglutámico

Ejemplo 1

Preparación de di(piroglutamato) de tri(etilenglicol)

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 250 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 129 g de ácido piroglutámico, 75 g de tri(etilenglicol) así como 1,0 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 8 h a 200°C se separaron por destilación aproximadamente 18 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 187 g de di(piroglutamato) de tri(etilenglicol) con un índice de saponificación de 303 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

Preparación de di(piroglutamato) de tri(etilenglicol) - variante con ácido L-glutámico

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 250 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 147 g de ácido L-glutámico, 75 g de tri(etilenglicol) así como 1,0 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 12 h a 200°C se separaron por destilación aproximadamente 36 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 187 g de di(piroglutamato) de tri(etilenglicol) con un índice de saponificación de 303 mg de KOH/g.

Ejemplo 3

Preparación de tri(piroglutamato) de (trimetilolpropano + 9 OE (OE = óxido de etileno))

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 500 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 129 g de ácido piroglutámico, 265 g de trimetilolpropano + 9 OE así como 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 15 h a 200°C se separaron por destilación aproximadamente 18 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 376 g de tri(piroglutamato) de (trimetilolpropano + 9 OE) con un índice de saponificación de 148 mg de KOH/g.

Ejemplo 4

Preparación de tri(piroglutamato) de (sorbitol + 18 OE)

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1.000 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 129 g de ácido piroglutámico, 325 g de sorbitol + 18 OE así como 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 20 h a 200°C, se separaron por destilación aproximadamente 18 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 436 g de tri(piroglutamato) de (sorbitol + 18 OE) con un índice de saponificación de 127 mg de KOH/g.

Ejemplo 5

Preparación de hexa(piroglutamato) de (sorbitol + 30 OE)

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 500 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 129 g de ácido piroglutámico, 250 g de sorbitol + 30 OE así como 1,0 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 20 h a 200°C se separaron por destilación aproximadamente 18 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 361 g de hexa(piroglutamato) de (sorbitol + 30 OE) con un índice de saponificación de 154 mg de KOH/g.

ES 2 318 796 T3

Ejemplo 6

Preparación de un poli(piroglutamato) de (decaglicerol + 30 OE)

- 5 En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1.000 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 129 g de ácido piroglutámico, 390 g de decaglicerol + 30 OE así como 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 30 h a 200°C se separaron por destilación aproximadamente 18 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 501 g de un poli(piroglutamato) de (decaglicerol + 30 OE) con un índice de saponificación de 112 mg de KOH/g.

Ejemplo 7

- 15 *Preparación de di(piroglutamato) de (poli(propilenglicol) 400 + 10 OE)*

- En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1.000 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 129 g de ácido piroglutámico, 420 g de poli(propilenglicol) 400 + 10 OE así como 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 18 h a 200°C se separaron por destilación aproximadamente 18 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 531 g de di(piroglutamato) de (poli(propilenglicol) 400 + 10 OE) con un índice de saponificación de 105 mg de KOH/g.

Ejemplo 8

Preparación de di(piroglutamato) de (poli(propilenglicol) 600)

- 30 En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 500 ml, provisto de un agitador, de un termómetro, de un sistema para el barrido con nitrógeno así como de un puente de destilación, se mezclaron 129 g de ácido piroglutámico, 300 g de poli(propilenglicol) 600 así como 1,0 g de ácido p-toluenosulfónico, y se calentó a 200°C. En el transcurso de 20 h a 200°C se separaron por destilación aproximadamente 18 ml de agua. En este caso, se obtuvieron aproximadamente 411 g de di(piroglutamato) de (poli(propilenglicol) 600) con un índice de saponificación de 136 mg de KOH/g.

- 35 *Actividad de los polímeros como agentes inhibidores de hidratos de gases*

- Con el fin de investigar el efecto inhibidor de los poliésteres, se usó un autoclave de acero con un sistema de agitación, provisto de un sistema para la regulación de la temperatura, de un captador sensor de las presiones y de los momentos de torsión, con un volumen interno de 450 ml. Para investigaciones acerca de la inhibición cinética, el autoclave se llenó con agua destilada y con un gas en la relación en volumen de 20:80, y para investigaciones acerca de la inhibición de los aglomerados, se añadió adicionalmente un material condensado. A continuación, se añadieron a presión 50 bares de un gas natural.

- 45 Partiendo de una temperatura inicial de 20°C, en el transcurso de 3 h se enfrió a 4°C, luego se agitó durante 18 h a 4°C y en el transcurso de 2 h se calentó de nuevo a 20°C. En tal caso se observa en primer lugar una disminución de la presión según la compresión térmica del gas. Si durante el período de tiempo de subenfriamiento aparece la formación de núcleos de hidratos de gases, entonces se disminuye la presión medida, pudiéndose observar un aumento del momento de torsión medido y un ligero aumento de la temperatura. Un crecimiento adicional y una aglomeración creciente de los núcleos de hidratos conducen, sin ningún agente inhibidor, rápidamente a un aumento adicional del momento de torsión. Al calentar la mezcla, se descomponen los hidratos de gases, por lo que se alcanza el estado inicial de la serie de ensayos.

- 55 Como medida para el efecto inhibidor del polímero se usa el período de tiempo que transcurre desde la consecución de la temperatura mínima de 4°C hasta la primera absorción de gas (T_{ind}) o respectivamente el período de tiempo que transcurre hasta el aumento del momento de torsión (T_{ag}). Unos largos períodos de tiempo de inducción o respectivamente períodos de tiempo de aglomeración apuntan a la existencia de un efecto como agente inhibidor cinético. El momento de torsión medido en el autoclave sirve por el contrario como una magnitud para la aglomeración de los cristales de hidratos. En el caso de un buen agente antiaglomerante, el momento de torsión, que se constituye después de la formación de hidratos de gases, se disminuye manifiestamente en comparación con el valor a ciegas. En el caso ideal se forman en la fase del material condensado unos cristales de hidratos finamente distribuidos, a modo de nieve, los cuales no se conglomeran y por consiguiente no conducen a la obstrucción de las instalaciones que sirven para el transporte de los gases y para el acarreo de los gases.

ES 2 318 796 T3

Resultados de los ensayos

Composición del gas natural utilizado:

- 5 Metano 84,8%, etano 9,2%, propano 2,6%, butano 0,9%, dióxido de carbono 1,6%, nitrógeno 0,9%.

Como sustancia comparativa se utilizó un agente inhibidor de hidratos de gases, obtenible comercialmente, sobre la base de una poli(vinil-pirrolidona). La tasa de dosificación fue en todos los ensayos de 5.000 ppm (partes por millón) referida a la fase de agua.

10

Éster de ácido piroglutámico del Ejemplo	T _{ind} (h)	T _{ag} (h)
valor a ciegas	0	0
15 1	6,9	7,2
2	7,3	7,4
20 3	8,9	9,0
4	8,5	8,8
5	7,4	7,7
25 6	9,0	9,1
7	5,7	6,0
30 comparación	3,5	3,6

Tal como se puede reconocer a partir de los anteriores resultados de los ensayos, los ésteres de ácido piroglutámico conformes al invento actúan como agentes inhibidores cinéticos de hidratos, y muestran un manifiesto mejoramiento en comparación con el estado de la técnica.

35

Con el fin de ensayar el efecto como agentes inhibidores de la aglomeración, en el autoclave de ensayo utilizado más arriba se dispusieron previamente agua y trementina mineral (20% del volumen en la relación de 1:2) y, referido a la fase de agua, se añadieron 5.000 ppm del respectivo aditivo.

40

A una presión en el autoclave de 50 bares y con una velocidad de agitación de 500 rpm (revoluciones por minuto) la temperatura se enfrió desde inicialmente 20°C en el transcurso de 3 horas hasta 4°C, luego se agitó a 2°C durante 18 horas y se calentó de nuevo. En este caso, se midieron en el agitador el período de tiempo de aglomeración hasta la aparición de aglomerados de hidratos de gases, y el momento de torsión que apareció en este caso, que es una medida de la aglomeración de los hidratos de gases.

45

Como sustancia comparativa se hizo uso de un agente antiaglomerante obtenible comercialmente (una sal de amonio cuaternario).

50

Éster de ácido piroglutámico del Ejemplo	T _{ag} (h)	M _{max} (Ncm)
Valor a ciegas	0,1	15,9
55 7	4,3	1,9
8	3,5	1,1
comparación	2,6	4,1

60

Tal como puede observarse a partir de estos Ejemplos, los momentos de torsión medidos se han reducido fuertemente en comparación con el valor a ciegas, a pesar de la formación de hidratos de gases. Esto habla a favor de un manifiesto efecto inhibidor de los aglomerados, que presentan los productos conformes al invento. Adicionalmente, los productos tienen en las condiciones de los ensayos también un manifiesto efecto como agentes inhibidores cinéticos. Todos los Ejemplos muestran un rendimiento manifiestamente mejor que el agente antiaglomerante obtenible comercialmente (comparación = estado de la técnica).

65

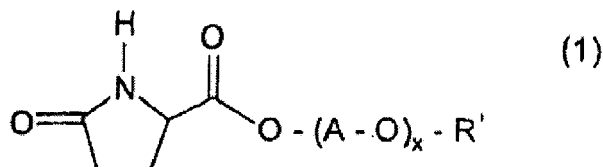
ES 2 318 796 T3

A continuación se muestra la degradabilidad biológica manifiestamente mejorada (según la norma OECD 306) de los compuestos conformes al invento en comparación con el estado de la técnica (una poli(vinilpirrolidona) obtenible comercialmente).

Éster de ácido piroglutámico del Ejemplo	Degradabilidad biológica 28 días (OECD 306)
poli(vinilpirrolidona)	5
1	72
2	70
3	65
4	78
5	58
6	42
7	47
8	25

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula 1

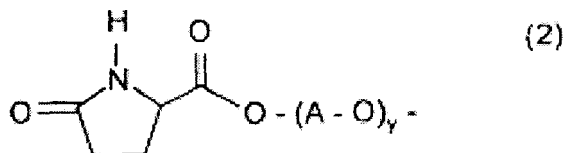


en la que

A significa un grupo alquileo de C₂ a C₄

x significa un número de 1 a 100

R' significa un radical alifático, cicloalifático o aromático, que contiene por lo menos una unidad estructural de la fórmula 2



e

y significa un número de 0 a 100.

con la condición de que han de estar excluidos aquellos compuestos, en los que R' representa la unidad estructural de la fórmula 2, x representa uno e y representa cero o uno.

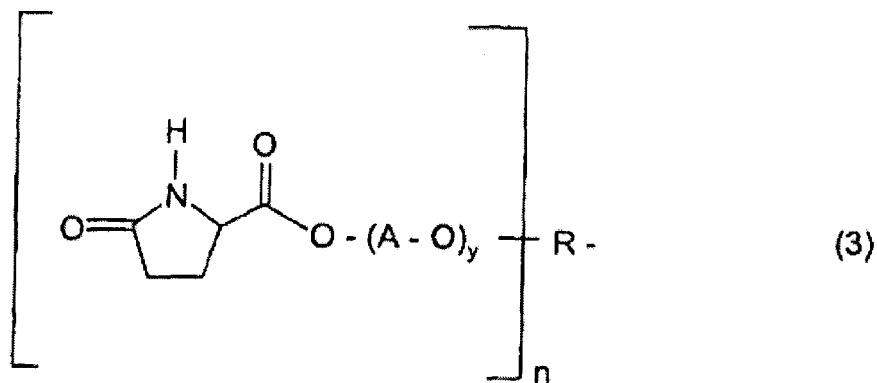
2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que R' se deriva de etilenglicol, propilenglicol, glicerol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, un poliglicerol, trimetil-propano, pentaeritritol, di(pentaeritritol), tri(pentaeritritol), sorbitol, sorbitán, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol) y tri(propilenglicol).

3. Compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, verificándose que para la preparación del éster de ácido piroglutámico se utiliza ácido L-glutámico en una forma pura en cuanto a enantiómeros.

4. Compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, verificándose que el éster de ácido piroglutámico contiene un éster de ácido glutámico.

5. Compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, verificándose que x e y significan, independientemente uno de otro, un número de 2 a 80.

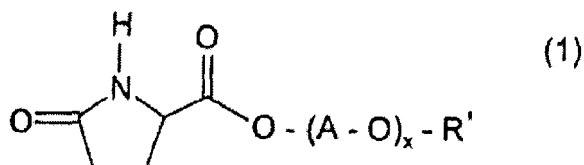
6. Compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, verificándose que R' representa un radical orgánico de la fórmula 3



en la que n representa 1-100, y R es un radical alifático, cicloalifático o aromático, el cual puede contener heteroátomos, y lleva por lo menos (n+1) átomos de hidrógeno activos, que pueden ser sustituidos mediante una alcoxilación.

7. Compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, verificándose que A representa radicales de etileno, radicales de propileno o unas mezclas a base de radicales de etileno y propileno.

8. Utilización de un compuesto de la fórmula 1

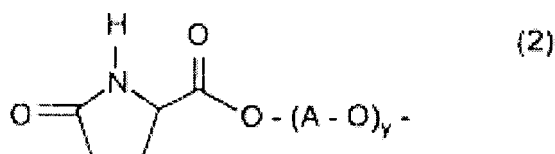


en la que

A significa un grupo alquileo de C₂ a C₄

x significa un número de 1 a 100

R' significa un radical alifático, cicloalifático o aromático, el cual contiene por lo menos una unidad estructural de la fórmula 2



e

y significa un número de 0 a 100, como agente inhibidor de hidratos de gases.

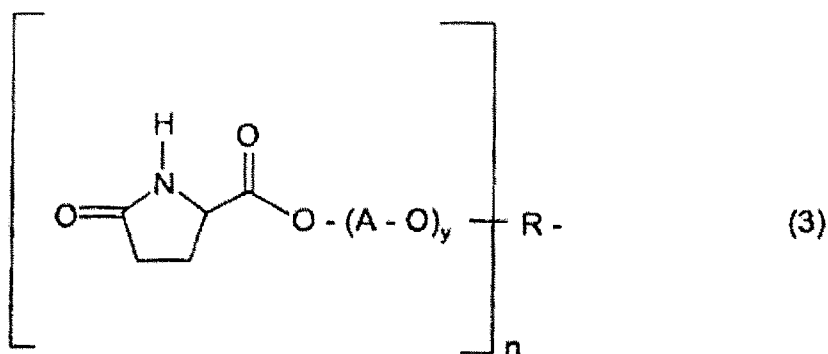
9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, en la que R' se deriva de etilenglicol, propilenglicol, glicerol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, un poliglicerol, trimetilol-propano, pentaeritritol, di(pentaeritritol), tri(pentaeritritol), sorbitol, sorbitán, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol) y tri(propilenglicol).

10. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 y/o 9, verificándose que para la preparación del éster de ácido piroglutámico se utiliza ácido L-glutámico en una forma pura en cuanto a enantiómeros.

11. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 10, verificándose que el éster de ácido piroglutámico contiene un éster de ácido glutámico.

12. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 11, verificándose que x e y significan, independientemente uno de otro, un número de 2 a 80.

13. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 12, verificándose que R' representa un radical orgánico de la fórmula 3



en la que n representa 1 - 100, y R es un radical alifático, cicloalifático o aromático, el cual puede contener heteroátomos, y lleva por lo menos (n+1) átomos de hidrógeno activos, que pueden ser sustituidos mediante una alcoxilación.

14. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 13, verificándose que A representa radicales de etileno, radicales de propileno o unas mezclas a base de radicales de etileno y propileno.