RAISBECK, LARA, RODRÍGUEZ & RUEDA
MIEMBROS DE LA FIRMA
BAKER & McKENZIE

CALLE 35 No. 7-25, PISO 4
TELÉFONO: (57-1) 332-2600
BOGOTÁ, D.C. COLOMBIA
WWW.BAKERINFO.COM
OFFICE.BOGOTA@BAKERN

Señores
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Re: Expediente No. **00.048.024**
Solicitud de Patente de Invención titulada:
"AMINAS NOVEDOSAS UTILES PARA INHIBIR LA FORMACION DE HIDRATOS DE GAS".
Solicitante: **GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY.**

**RESPUESTA AL AUTO NOTIFICADO POR ESTADO No. 125**
**DE FECHA 24 DE AGOSTO DE 2000, CONCEPTO TECNICO No. 1295**

CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá D.C., identificado tal como aparece al pie de mi firma en mi carácter de apoderado de la sociedad en referencia, me permito manifestar lo siguiente ante el auto emanado por ese Despacho, dentro del término de prórroga solicitado en mi memorial de fecha 05 de Octubre de 2000:

1. En atención a la primera observación del Examinador Técnico, dirigida al uso del término "residual" para darle significado al sustituyente B, debido a que no es

técnicamente correcto decir "un residual de óxido de etileno", me permito manifestar lo siguiente:

a- El Examinador Técnico tiene razón en cuestionar la utilización de dicho término, pues el sustituyente B es óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. El propósito de la utilización de la palabra "residuo" era hacer referencia al la naturaleza de su origen, dado que los óxidos antes mencionados son el producto "residual" del proceso de refinación del petróleo.

b- En consecuencia, me permito presentar una modificación al Capítulo Descriptivo y al Capítulo Reivindicatorio, para que el sustituyente B sea óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, eliminado la palabra "residual". Para tal efecto, presento un Capítulo Descriptivo Modificado y un Capítulo Reivindicatorio Modificado, los cuales incluyen la anterior modificación.

2. En respuesta a la observación del Examinador Técnico dirigida a que se debe aclarar el significado de "v" ya que se debe explicar a cual nitrógeno de los que hay en la fórmula es al que tiene que saturar, y adicionalmente aclarar el significado de "y" por que no aparece en ningún lado de la fórmula, ofrezco la siguiente explicación:

a- En cuanto al significado de "v", mi apoderada aclara que el átomo de nitrógeno a ser saturado es el que se presenta a continuación en negrilla dentro de la fórmula (1) objeto de la presente solicitud.

$$(R^{A}\text{-}O\text{-}B_{T}\text{-}Q)_{s}\text{-}\mathbf{N^{+}}(C\text{-}C\text{-}CN^{+}R^{E}_{k}R^{D})_{x}H_{v}(R^{B})_{y}(R^{C})_{p}(R^{D})_{z}A_{w}^{-}$$

Este hecho puede comprenderse mejor si se sabe que el primer radical en paréntesis está presente **s** veces, que el segundo radical entre paréntesis que contiene un nitrógeno está presente **x** veces, así como el átomo de hidrógeno está presente **v** veces; y todos ellos están unidos al catión nitrógeno cargado positivamente (en negrilla). Luego, teniendo en cuenta que **x** es 0 a 4 y **s** es 1, 2 o 3; entonces **v**, para satisfacer el requerimiento de que el átomo de nitrógeno esté saturado, puede ser 0 (no estar presente), 1, 2 o 3.

b- En cuanto a la variable "y", presento disculpas por no haber incluido este parámetro dentro de la fórmula general. La fórmula correcta es la que se muestra en el punto anterior. Aclaro que en los Capítulos Descriptivo y Reivindicatorio Modificados este error fue corregido.

2. En respuesta a la segunda observación realizada por el Examinador Técnico, confirmo que el Examinador tiene razón en cuanto en la Tabla 1 del Capítulo Descriptivo, se omitió nombrar a los compuestos que aparecen en tercer, cuarto, séptimo y octavo lugar como S1, S2, S5 y S6 respectivamente. De igual manera, el texto modificado adjunto contiene la anterior corrección.

3. En respuesta a la tercera observación del Examinador Técnico, me permito realizar el cambio de unidades al Sistema Internacional en el texto de la solicitud. En el evento que se haya omitido accidentalmente alguna conversión suministro los siguientes equivalentes de conversión.

a- $°C = 5/9 (°F-32)$;

b- $1 Pa = 1 psi \times 6894,8$.

4. Atendiendo la cuarta objeción hecha por el Examinador, me permito aclarar que el guión que se presenta al final de la fórmula (1) corresponde a la carga negativa del anión A y no a todo el compuesto. El compuesto determinado por la fórmula (1) es de hecho neutro, dado que la carga negativa que imparte el anión A es neutralizada por la carga del átomo de nitrógeno catiónico.

5. En el mismo párrafo cuarto, el Examinador Técnico requiere que se precise el significado de k y p ya que dice que es mayor o igual a 1, pero no se sabe que tanto mayor puede ser. A este respecto me permito hacer las siguientes consideraciones:

a- Es evidente, por los datos expuestos en el Capítulo Descriptivo y el Capítulo Reivindicatorio, que k + p es 1, en el evento que k o p fuera 1, o k + p es 2 en el evento tanto k como p sea 1. Por lo tanto, k + p no puede ser mayor de 2 en ningún caso, teniendo en cuenta que k y p pueden ser como máximo 1.

b- Sin embargo, para responder adecuadamente a la observación hecha por el Examinador, presento una modificación a dicho párrafo que ahora lee: "k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es 1 o 2".

6. En atención a la observación del Examinador Técnico, dirigida a que para darle concordancia al título con las reivindicaciones, se podría encabezar la reivindicación 1 como "Compuestos de aminas útiles para inhibir la formación de hidratos de gas de la fórmula (1)", me permito manifestar que la utilización de las aminas (para la inhibición de los hidratos de gas) es meramente una ilustración de la modalidad preferida de su uso, pero el invento no está limitado a este uso. Por el contrario, el concepto inventivo sobre el cual se reclama exclusividad incluye cualquier amina de fórmula (1) para cualquier destinación. Por consiguiente, comedidamente insisto sobre la Reivindicación 1 en su forma inicial.

Sin embargo, en el evento que el Examinador Técnico insista en su posición, ruego que simplemente proceda a modificar la Reivindicación 1 de acuerdo a su sugerencia, con el fin de evitar una declaración de abandono.

7. En atención a la quinta observación del Examinador Técnico, me permito presentar un nuevo Extracto para Publicación y una nueva Tarjeta de Archivo Temático los cuales contienen la fórmula (1) correctamente escrita.

8. En respuesta a la primera observación del Examinador Jurídico, me permito presentar copia simple del poder debido a que, por razones ajenas a la voluntad de mi representada, no fue posible obtener la legalización del Cónsul de Colombia a tiempo para presentarlo junto con esta respuesta. Con base en lo anterior, le solicito de la manera más atenta que se permita que el poder debidamente legalizado sea allegado posteriormente, sin que esta circunstancia constituya un motivo para declarar abandonada la presente solicitud.

9. En respuesta a la segunda observación del Examinador Jurídico, aclaro que la Copia Certificada del Documento de Prioridad así como la traducción de su Capítulo

Reivindicatorio fueron presentados junto con mi memorial del día 27 de septiembre de 2000.

Atentamente,

CARLOS R. OLARTE
C.C. No. 79.782.747 de Bogotá
T.P. 74.295

Anexos: Nuevo Capítulo Descriptivo Modificado.
Nuevo Capítulo Reivindicatorio Modificado.
Nuevo Extracto para Publicación.
Nueva Tarjeta para Archivo Temático.
Fotocopia del Documento de Poder.

# AMINAS NOVEDOSAS ÚTILES PARA INHIBIR LA FORMACION DE HIDRATOS DE GAS

El presente invento se relaciona con un método para modificar la conducta de hidratos de gas para inhibir el taponamiento de los conductos mediante el uso de una nueva amina la cual incluye al menos un enlace de éter.

Los hidratos de gas son clatratos (compuestos de inclusión) de gases en un retículo que consta de moléculas de agua. Los hidrocarburos de bajo punto ebullición, tales como metano, etano, propano, butano e isobutano, están presentes en el gas natural y también en el petróleo crudo. Como también el agua puede estar presente en cantidades variables en el gas natural y el petróleo crudo, la mezcla de gas de bajo punto de ebullición, bajo condiciones de presión elevada y temperatura reducida, tiende a formar cristales de hidratos de gas. La temperatura máxima a la cual los hidratos de gas pueden formarse fuertemente depende de la presión del sistema. Por ejemplo, el etano a una presión de aproximadamente 1 Mpa puede formar hidratos solamente a temperaturas por debajo de 4°C, mientras a una presión de 3MPa los hidratos estables pueden estar presentes a temperaturas tan altas como 14°C. Con respecto a esta fuerte dependencia del punto de fusión de los hidratos sobre la presión, los hidratos difieren marcadamente del hielo.

Como lo describieron M. Von Stackelberg y H.R. Muller (Z. Electrochem, 1954 5825), los hidratos de metano y etano forman retículos cúbicos que tienen una constante reticular de 1.2 nm (ver, por ejemplo, estructura de hidratos I). La constante reticular de los hidratos gas cúbicos de propano y butano es 1.73 nm (Ver, por ejemplo, estructura de hidratos II). Sin embargo, la presencia de cantidades aún pequeñas de propano en una mezcla de hidrocarburos de bajo punto de ebullición resultará en la formación de hidratos de gas con la estructura de hidratos II (J. H. Van der Waals y J.C. Platteeuw, Adv, Chem, Phys, 2 1959 1).

Se ha sabido durante mucho tiempo que los cristales de hidratos de gas, cuando se dejan formar y desarrollar al interior de un conducto tal como una tubería, tienden a bloquear y aún a dañar el conducto. Para prevenir tal bloqueo, las siguientes medidas termodinámicas son posibles en principio: remover agua libre, mantener la temperatura elevada y/o presiones reducidas, o agregar depresivos del punto de fusión (anticongelante). En la práctica, la ultima medida mencionada, es decir, la adición de anticongelantes, es la más aplicada. Sin embargo, los anticongelantes, tales como los glicoles y alcoholes inferiores, tienen que ser agregados en cantidades substanciales (varias décimas de un porcentaje por peso del agua presente) para se efectivos. Una desventaja adicional de tales cantidades altas es que la recuperación de los anticongelantes usualmente es requerida durante el procesamiento subsecuente de las mezclas. Además,

en dosis prácticas, los anticongelantes pueden solamente reducir la cinetica de la formación de hidratos y, si ocurre una interrupción extendida en el flujo, se pueden seguir formando hidratos dañinos.

Una alternativa atractiva a las medidas anti-hidratos descritas anteriormente, particularmente los anticongelantes, es utilizar inhibidores anti-aglomeración los cuales pueden modificar el cristal de hidrato. Esta modificación del cristal no evita la formación de hidratos de gas. En cambio, los inhibidores de anti-glomeración permiten que se formen pequeñas partículas de hidratos las cuales pueden fluir con el petróleo o gas.

Plantas y animales tales como insectos y peces de agua fría, son conocidos por protegerse así mismos de la congelación, tanto mediante anticongelantes tales como glicoles como mediante péptidos y glicopéptidos especiales (denominados Proteínas Anticongelantes, PAC's y Glicoproteinas Anticongelantes, GPAC's) los cuales interfieren con el desarrollo de cristales de hielo (A.L. de Vrias. Comp. Diochem. Physiol, 73 1982 627). Se ha dicho que tales péptidos y glicopéptidos de peces de agua fría son efectivos para interferir con el desarrollo de cristales de hidratos de gas. Sin embargo, su producción y uso para este propósito son considerados no económicos (costosos).

En la Solicitud de Patente PCT EP93/01519, se divulga el uso de polímeros y copolimeros de N-vinil-2-pirrolidona para inhibir la formación, desarrollo y/o aglomeración de cristales de hidratos de gas.

La Patente U.S. No. 5.460.726 revela que ciertos compuestos alquilados de amonio, fosfonio y sulfonio son efectivos para interferir con el desarrollo de cristales de hidratos de gas y son útiles para inhibir el taponamiento mediante hidratos de gas de los conductos que contienen hidrocarburos de bajo punto de ebullición y agua. Los compuestos tienen la fórmula:

$(R^3 - X(R^1) - R^2)\ Y^-$

en donde $R^1$, $R^2$, y $R^3$ son independientemente seleccionados del grupo que consta de grupos alquilo normales y ramificados que contienen al menos 4 átomos de carbono; X es S, $N-R^4$, ó $P-R^4$ donde $R^4$ ó $P-R^4$ es hidrogeno o un substituyente orgánico el cual puede contener uno o más heteroátomos tales como O y pueden ser en particular alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo, o glicol teniendo de 1 a 20 átomos de carbono; y Y- es un anión. Los compuestos preferidos de amonio son aquellos compuestos en los cuales $R^1$ es alquilo ó alquenilo conteniendo de 8 a 20 átomos de carbono.

La Patente U.S. No. 5.460.728 revela además que compuestos en donde $R^4$ contiene más de 12 átomos de carbono pueden

suministrar propiedades adicionales, además de las propiedades inherentes de inhibición de desarrollo de cristales de hidratos, tales como las propiedades tensoactivas que ayudan a emulsificar las fases acuosas y de hidrocarburos (como emulsiones de agua en aceite ó aceite en agua), mediante lo cual se mantiene la concentración de agua disponible para la formación de hidratos en la parte estrecha de la pared del conducto. Las propiedades tensoactivas también ayudan a hacer lo siguiente:

- Concentrar el compuesto preferido cerca de las interfases agua-hidrocarburo, donde la formación de hidratos es más pronunciada, elevando así la concentración local de iones hasta el nivel depresivo de punto de congelación.

- Modificar la estructura del agua cerca de la interfase hidrocarburo-agua de forma tal que se impide la formación de cristales de hidratos.

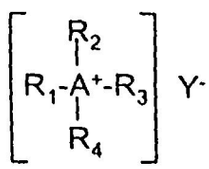
- Impedir acceso adicional de las moléculas de agua al cristal de hidrato después de la adhesión del compuesto a los cristales de hidratos.

- Evitar aglomeración de cristales de hidratos haciendo su superficie hidrofóbica.

- Adherir el compuesto a la pared del conducto, mediante lo cual se evita la adhesión de hidratos a la misma.

- La cantidad de los compuestos preferidos a ser utilizados en el proceso según la Patente U.S. No. 5.460.728 está generalmente entre 0.05 y 5% por peso, preferiblemente entre 0.1 y 0.5% por peso, con base en la cantidad de agua en la mezcla que contiene hidrocarburos.

La patente U.S. No. 5.879.561 revela un método para inhibir el taponamiento de un conducto que contiene una mezcla fluida de hidrocarburos teniendo de 1 a 8 átomos de carbono y agua. Este método incluye la adición de un inhibidor de formación de hidratos con la fórmula:



En donde dos $R_1$-$R_4$ son independientemente alqùilos normales ó ramificados que tienen 4 ó 5 átomos de carbono; dos de las fracciones $R_1$-$R_4$ son fracciones independientemente orgánicas que tienen al menos 8 átomos de carbono y pueden contener fracciones de éster para mejorar la biodegradabilidad; A representa un nitrógeno o un átomo fosforoso; y Y es un anión.

Mientras los compuestos del estado de la técnica anterior pueden ser satisfactorios en alguna medida, hay aún una necesidad por compuestos que sean más hidrofílicos,

suministrando así mejor solubilidad en agua y mejor dispersibilidad en soluciones anticongelantes y que sean líquidos a bajas temperaturas suministrando así un mayor grado de desempeño mientras se requieren cantidades reducidas del compuesto activo. Además, hay aún una necesidad por compuestos mejorados que inhiban el taponamiento de conductos a bajas temperaturas, ó presiones mayores, durante largos periodos de tiempo, que los compuestos existentes empleados en el estado de la técnica anterior. Por lo tanto, es un objetivo del presente invento suministrar los compuestos mejorados para inhibir la formación de hidratos en corrientes que contienen al menos algunos hidrocarburos ligeros y agua. Es un objetivo adicional del presente invento suministrar tal método en donde no se requiere una alta concentración de aditivo.

Una realización aún adicional del presente invento es suministrar compuestos mejorados que no interfieran con la desemulsificación del petróleo cuando la presión del sistema ha sido liberada.

Un aspecto del presente invento está dirigido a las compuestos de amina los cuales incluyen enlaces de éter. Específicamente, los compuestos de amina del presente invento tienen la siguiente fórmula:

$$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_s\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E{}_kR^D)_xH_v(R^B)_y(R^C)_p(R^D)_zA_w^- \quad (1)$$

en donde $R^A$ es seleccionado entre grupos alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles que tienen de 1 a 24, preferiblemente de 3-20, y más preferiblemente de 7 a 18 átomos de carbono y opcionalmente al menos contiene un heteroátomo tal como oxigeno, nitrógeno ó azufre;

Q es etileno, propileno ó butileno el cual puede ser lineal ó ramificado, preferiblemente Q es propileno;

x es 0 ó 4;

y y Z son cada uno independientemente 0 a x+1;

w es 1 a x+1;

v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es 1 o 2;

s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2;

T es de 0 a 20;

Cada $R^E$, $R^B$, y $R^C$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal o rafimicada que contienen 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden

opcionalmente ser substituidos con fenilo, y $R^E$ puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$;

Cada $R^D$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo;

B es óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno; y

A es un anión.

Otro aspecto del presente invento es dirigido a un método para inhibir el taponamiento de un conducto, el conducto contiene una mezcla fluida que comprende una cantidad de hidrocarburos teniendo entre uno y cinco carbonos y una cantidad de agua en donde las cantidades de hidrocarburos y agua podrían formar hidratos a temperaturas y presiones de conductos, el método comprende los pasos de:

Agregar a la mezcla una cantidad de un componente modificador de formación de hidratos de la fórmula (1) en una cantidad efectiva para inhibir substancialmente la formación y/o aglomeración de hidratos en la mezcla a temperaturas y presiones del conducto; y haciendo fluir la mezcla que contiene el modificador de formación de hidratos a través del conducto.

Los compuestos inventivos de la fórmula (1) pueden también ser utilizados para reducir la aglomeración de hidratos y/o retardar la formación de hidratos. En esta realización del presente invento, una cantidad efectiva de al menos un compuesto de la fórmula (1) es agregada al sistema el cual de otra forma puede formar hidratos y sus aglomerados.

Como se afirmó anteriormente, el presente invento está dirigido a compuestos que contienen éter, tales compuestos de la fórmula (1) en donde $R^A$ es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles de alquenilarilo que tienen entre 1 a 24, preferiblemente entre 3 a 20, y más preferiblemente entre 7 a 18 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo tal como oxigeno, nitrógeno o azufre;

Q es etileno, propileno o butileno los cuales pueden ser lineales o ramificados, preferiblemente Q es propileno;

X es 0 a 4;

y y z son cada uno independientemente 0 a x+1;

w es 1 a x+1;

v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es 1 o 2;

s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2;

T es de 0 a 20;

cada $R^E$, $R^B$, y $R^C$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal y ramificada conteniendo 2 a 6 átomos de carbono el cual puede opcionalmente ser substituido con fenilo, y $R^E$ puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$;

cada $R^D$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen de 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden ser opcionalmente substituidos con fenilo;

B es óxido de etileno, óxido de propileno ó óxido de butileno; y

A es un anión.

Más particularmente, $R^4$ es preferiblemente alquilo lineal o ramificado teniendo de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 y más preferiblemente de 7 a 18 átomos de carbono. $R^B$, $R^C$, y $R^D$ son preferiblemente independientemente seleccionados del

grupo de etilo, propilo, n-butilo e hidrogeno. En algunas realizaciones, cada $R^D$ también puede ser metilo. Los aniones de los compuestos según el invento pueden ser ampliamente elegidos. Ejemplos incluyen aniones tales como hidróxido, carboxilato (tales como acetato, propionato, butirato,, ó benzoato), haluro, sulfato, y sulfato orgánico. Iones preferidos son bromuro y alquilsulfatos. De los iones preferidos, los más preferidos son bromuro, metilsulfato ó etilsulfato.

Los compuestos más preferidos de la Patente U.S. No. 5.460.728 contienen oleilo o una fracción grasa lineal $C^{12}$-$C^{18}$ que vuelve los compuestos bastantes hidrofóbicos. En el presente invento, sorprendentemente se ha descubierto que reemplazando la fracción grasa con una fracción de oxipropilalquilo de un rango similar de peso molecular, se mejoran la solubilidad y dispersabilidad del agua. Sorprendentemente el compuesto resultante no es solamente más dispersable sino que es en realidad, en algunas instancias, soluble en agua a temperatura ambiente. Aún más sorprendente, esto no solamente mejora la facilidad de aplicación sino la efectividad como un inhibidor de hidrato de gas es mejorado significativamente.

Los compuestos de la fórmula (1) según el presente invento pueden ser preparados mediante procedimientos que son conocidos en el estado de la técnica utilizando materiales de inicio, es decir reactivos que son simples y disponibles en

abundancia. Por ejemplo, la amina de éter correspondiente puede ser preparada o adquirida y cuaternizada con un haluro tal como $R^D$-Br en un solvente tal como isopropanol en la presencia de una base tal como bicarbonato de sodio.

Cuando los compuestos de la fórmula (1) son utilizados para inhibir el taponamiento de un conducto, al menos un compuesto de la fórmula (1) puede ser agregado a la mezcla de hidrocarburos y agua como un liquido o, preferiblemente, en una solución concentrada. La cantidad de compuestos de la fórmula (1) presentes debe comprender 0.05 a 5.0% por peso con base en el peso del agua presente. Preferiblemente, la cantidad de los mismos debe ser 0.1 a 1.0% por peso con base en el peso del agua presente. Cuando se utilizan en esta forma, estos compuestos reducirán la velocidad y/o medida a la cual se forman los aglomerados de hidratos de gas.

Cuando los compuestos de la fórmula (1) son utilizados para reducir la aglomeración de hidratos y/o retardar la formación de hidratos, al menos un compuesto de la fórmula (1) es agregado a los hidratos en una cantidad tal que el compuesto de la fórmula (1) esté presente en una concentración entre 0.05 y 10 aproximadamente, preferiblemente entre 0.5 y 3% por peso sobre una base libre de solvente.

Los siguientes ejemplos son suministrados para ilustrar el invento y no tienen la intención de ser limitantes en forma alguna.

## EJEMPLO 1

El ejemplo 1 demuestra la preparación de varios compuestos de la fórmula (1). Un método típico utilizado para preparar bromuro de alquiletertributilaminio es el siguiente: cargar en un reactor, 1.0 mol de la amina primaria de inicio, 3.0 moles de 1-bromobutano, 2.0 moles de bicarbonato de sodio (el hidróxido de sodio ó hidróxido de potasio pueden ser substituidos por bicarbonato de sodio) y suficiente alcohol isopropílico (virtualmente cualquier alcohol de bajo peso molecular puede ser substituido por alcohol isopropílico, es decir, metanol, butanol, glicol de etileno, glicol de propileno). Sellar el reactor y calentar a 120°C-140°C. Calentar a temperatura de reacción durante 5-24 horas para producir un producto final con aproximadamente 50-75% de material cuaternario. La reacción es considerada completa cuando el Valor de Amina Total (VAT está en mg KOH/gramo de muestra)es menor que 1.0. Cuando la reacción es completa, el reactor es enfriado y el gas $CO_2$ generado durante la reacción es ventilado. La mezcla de reacción es luego filtrada a través de un filtro para remover el NaBr formado durante la reacción.

La Tabla 1 contiene una lista de muestras preparadas según este ejemplo, utilizando 1-bromobutano o alternativamente 1-bromopropano.

EJEMPLO 2

Este ejemplo demuestra la preparación de varios compuestos adicionales de la fórmula (1). Específicamente, la éter amina $C^{12}$-$C^{14}$ fue reductivamente alquilada utilizando métodos comúnmente conocidos en el estado de la técnica. La amina terciaria resultante fue, adicionalmente, hecha reaccionar con varios agentes de cuaternización de ácidos tales como bromuro de propilo, bromuro de metilo, bromuro de hidrógeno, sulfato de dimetilo, y sulfato de dietilo utilizando técnicas bien conocidas por aquellos con experiencia en el estado de la técnica y similares al Ejemplo 1. Muestras hechas mediante este método también son listadas en la tabla 1.

EJEMPLO 3

Este ejemplo demuestra la solubilidad y dispersibilidad mejoradas de los materiales de la fórmula (1) en comparación con los compuestos preferidos de la Patente U.S. 5.460.728. Los compuestos probados son divulgados en la Tabla 1, CE# denota un ejemplo comparativo, mientras S# denota un compuesto del presente invento.

Tabla 1

Lista de Compuestos y su Conducta en Agua y Salmuera en Concentración al 5% tal como

| COMPUESTO | Agua | Salmuera al 3.5% |
|---|---|---|
| Bromuro de oleiltributil-amonio (CE1) | Algo soluble | Insoluble, la dispersión se rompe rápidamente |
| bromuro de hexadeciltributil-amonio (CE2) | Insoluble | La dispersión se rompe lentamente |
| bromuro de $C_{12}$-$C_{14}$ oxipropiltributil-amonio (S1) | Soluble | Insoluble, la dispersión se rompe lentamente |
| Metilsulfato de $C_{12}$-$C_{14}$ oxipropildibutil-Metilamonio (sal de HBr al 10% aprox. (S2) | Soluble | Soluble |
| bromuro de $C_{12}$-$C_{14}$ oxipropildibutil-propilamonio (S3) | Soluble | Soluble |
| Etilsulfato de $C_{12}$-$C_{14}$ oxipropildibutil-Etilamonio (S4) | Soluble | Soluble |
| Dibromuro de $C_{12}$-$C_{14}$ oxipropil-dibutil-aminopropil-Tributilamonio (S5) | Soluble | Soluble |
| Bromuro de $C_{12}$-$C_{14}$ oxipropil-Tripropilamonio (S6) | Soluble | Soluble |
| hidrobromuro de $C_{12}$-$C_{14}$ | Soluble | Insoluble, se |

| | | |
|---|---|---|
| oxipropil-dibutilamonio (S7) | | dispersa fácilmente |
| Bromuro de iso-$C_7$ oxipropil-tributilamonio (S8) | Dispersable | Fácilmente dispersable |
| Bromuro de bis-iso $C_7$ oxipropil-dibutil amonio (S9) | Insoluble, la dispersión se rompe fácilmente | Insoluble, la dispersión se rompe rápidamente |
| Bromuro de $C_{12}$-$C_{14}$ polietoxi-oxipropil-tributilamonio (S10) | Soluble | Soluble |

Todos los compuestos contienen sal de HBr al 50% aproximadamente, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 4

Con el objeto de determinar la efectividad de varios materiales para modificar la conducta de hidratos de gas, un reactor agitado Autoclave Engineers de 300 mL fue equipado con agitador de tipo "ancla" y el mismo agitador fue montado a través de un soporte de baja fricción de manera que la torsión transmitida desde el agitador hacia el reactor pudo ser medida y registrada. El agitador fue accionado a 40 rpm con una correa-v suelta la cual permitió al agitador parar por completo a una torsión razonablemente baja.

El reactor fue sumergido en un baño de glicol en un vaso de laboratorio enchaquetado el cual fue enfriado con un baño de glicol circulante cuya temperatura fue determinada mediante

un controlador programable. Este programa mantuvo a 15.5 C (60°F) durante 30 minutos y luego enfrió hasta aproximadamente -6.6 C(20°F) a una tasa de 3.6 C/hora (2°F/hora), sosteniendo a esa temperatura durante el tiempo necesario. Para cada experimento, el reactor fue cargado con 120 gramos de salmuera de agua salada, conteniendo NaCl al 3.5%.

Los diferentes compuestos fueron agregados a la salmuera a niveles anotados más adelante. El reactor fue luego presurizado entre 7584.3 KPa a 8273.8 KPa aproximadamente con una mezcla de gas conteniendo 85% de metano, 10% de etano y 5% de propano.

La indicación de cristalización es un aumento en torsión o una elevación en la temperatura del autoclave debido al calor de cristalización. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2

| Muestra del Aditivo | Cantidad utilizada | Presión KPa | Temperatura de autoclave a la primera señal en exotérmico o por incremento de torsión (C) | Duración de Cristalización hasta que el agitador para por completo | Horas totales desde el momento en que la temperatura disminuye desde 60°F |
|---|---|---|---|---|---|
| CEI | 1.21 | 7584.3-6894.8 | 52 | 5 | 12 |
| S1 | 1.21 | 6894.8 | 55 | 12 | 15.5 |
| B1 | 1.21 | 7584.3 | 30 | 2.5 | 20.5 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| S2 | 1.21 | 7929.0 | 42 | 1.5 | 19.0 |
| S3 | 2.37 | 6205.3-8135.8 | 33 | 2 | 18.5 |
| | 1.17 | 7584.3 | 35 | 2.5 | 18 |
| S4 | 1.24 | 7584.3 | 36 | 2.5 | 18.5 |
| S5 | 1.83 | 7584.3 | 28 | 3.8 | 24 |
| S6 | 1.12 | 7377.4 | 29 | 4.5 | 38.8 |
| S7 | 1.11 | 7446.4 | 35 | .75 | 21 |
| S8 | 2.04 | 8135.8 | 26 | 5 | 36 |
| S9 | 1.23 | 7446.4 | 29 | 5.5 | 24 |
| S10 | 1.63 | 8135.8 | 30 | 10 | 28 |

* La presión cayó durante la cristalización de 8135.8 a 6205.3 KPa.

Se notó que las temperaturas inferiores para el comienzo de la cristalización son benéficas como es también un tiempo mayor durante el cual la cristalización ocurre antes que el agitador pare por completo. A medida que el grado de subenfriamiento aumenta, no es sorprendente, en algunos casos, que el tiempo de cristalización disminuya. Puesto que todos los experimentos fueron llevados a cabo con el mismo programa de temperatura refrigerante, el tiempo total desde el comienzo de la disminución de la temperatura refrigerante desde 60°F hasta la parada por completo del agitador también es una medida de desempeño. Por lo tanto, es claro que las éter aminas del presente invento probadas son superiores a aquellas del estado de la técnica anterior.

EJEMPLO 5

Este ejemplo demuestra que los compuestos inventivos son efectivos para prevenir substancialmente la aglomeración de

hidratos de gas en la presencia de petróleo crudo. En las pruebas realizadas aquí, las muestras de petróleo crudo del Golfo de Mexico fueron combinadas en agua que contenía NaCl al 3.5% y 1.125% de la muestra del compuesto inventivo, S1 (ver Tabla 1), (sobre una base libre de solvente); se utilizaron proporciones de petróleo a agua de 70:30 y 50:50.

Una prueba comparativa fue llevada a cabo con 2.5% de un inhibidor de hidratos de gas del estado de la técnica anterior el cual funciona mediante la emulsificación de la muestra. La prueba comparativa fue llevada a cabo en una proporción de petróleo a agua de 50:50.

El gas natural sintético utilizado en este ejemplo tuvo la siguiente composición: 81.3% de metano, 9.3% de etano, 5.4% de propano, 0.9% de iso-butano, 1.7% de N-butano, 0.4% de iso-pentano, 0.2% de N-pentano, y 0.3% dióxido de carbono, 0.4% de nitrógeno.

El petróleo crudo fue calentado hasta 65C (150°F) para disolver ceras. Las fases de aceite y agua fueron cargadas (120 ml total) en un autoclave de alta presión de 300 ml en 30C (86°F) y presurizadas a 22752.8 KPa con buena agitación (500 rpm). Para saturar el líquido con gas, después de 15 minutos, la agitación fue reducida a 100 rpm y el autoclave fue enfriado a 18C/h (10°F/h) hasta 4.4C (40°F), en cuyo tiempo, la agitación fue detenida y la temperatura de 4.4C (40°F) fue mantenida durante 16 horas.

Después del periodo de tiempo de 16 horas, la agitación comenzó nuevamente a 500 rpm para determinar la torsión requerido y el experimento fue realizado durante 5 horas. El autoclave fue luego rápidamente despresurizado y el estado de los hidratos fue observado.

Para la muestra S1 utilizada a 1.125% sobre una base libre de solvente en agua salada en proporciones tanto de 70:30 como de 50:50, los hidratos resultantes fueron partículas muy pequeñas las cuales fueron de textura cremosa. No se observaron hidratos de gas sobre las paredes del reactor. Sin embargo, para un producto estándar comparativo X utilizado a 2.5%, grandes partículas de hidratos, algunas mayores 1.25 cm fueron encontradas con la consistencia de nieve.

Los anteriores experimentos claramente demuestran que S1 es altamente efectivo como un agente de anti-aglomeración a bajos niveles de uso.

EJEMPLO 6

Este ejemplo demuestra la capacidad de los compuestos inventivos para ser utilizados en la desemulsificación subsecuente de agua de mar sintética del petróleo crudo. Específicamente, el siguiente experimento fue llevado a cabo utilizando petróleo crudo de Alaska y petróleo crudo del Golfo de México.

El tipo especifico de petróleo crudo que contiene agua de mar (ej., salmuera) fue calentado a 80°C para disolver las ceras que se pueden presentar. Una mezcla de crudo y agua de mar conteniendo 0.75% (base libre de solvente) de agente S1, con base en el % por peso de salmuera en el agua de mar, fue luego hecha teniendo una proporción de petróleo a salmuera de 70:30. La mezcla fue dejada equilibrar a 25°C y luego fue mezclada a 800 rpm durante 30 segundos para lograr uniformidad.

Después de lograr uniformidad, la mezcla fue mezclada a 8.000 rpm durante 30 segundos para formar una emulsión. La emulsión fue vertida en un tubo BS+N de 50 ml y la cantidad de agua de mar fue anotada a intervalos de 0, 2, 5, 10, 15, 30, 45 y 60 minutos. El experimento fue llevado a cabo por triplicado y el promedio de las tres corridas fue reportado en la Tabla 3.

Tabla 3

TASA DE DESEMULSIFICACION TAL COMO SE INDICA POR ml DE AGUA SEPARADA

| | CRUDO DE ALASKA | | GOLFO DE MEXICO | |
|---|---|---|---|---|
| Tiempo (min) | Blanco | S1 al 0.75% | Blanco | S1 al 0.75 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.5 | 0.25 | 0.25 |
| 5 | 0 | 1.00 | 0.45 | 4.67 |
| 10 | 0 | 11.50 | 1.0 | 14.83 |
| 15 | 0.25 | 12.67 | 1.5 | 15.00 |
| 30 | 0.25 | 23.33 | 3.17 | 15.17 |
| 45 | 0.25 | 23.33 | 2.68 | 15.33 |
| 60 | 0.25 | 13.33 | 3.08 | 15.37 |

Mientras el presente invento ha sido particularmente mostrado y descrito con respecto a realizaciones preferidas, se entiende por aquellos con experiencia en el estado de la técnica que los cambios anteriores y otros cambios en forma y detalle pueden ser hechos sin apartarse del espíritu y alcance del presente invento. Por lo tanto se pretende que el presente invento no sea limitado a las formas exactas descritas e ilustradas, sino que caiga dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

## REINVINDICACIONES

LO QUE REINVINDICA ES:

1. Un compuesto de la fórmula (1)

$$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_s\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E_kR^D)_xH_v(R^B)_y(R^C)_p(R^D)_zA_w^-$$

en donde $R^A$ es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles que tienen de 1 a 24 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo.

Q es etileno, propileno, ó butileno el cual puede ser lineal ó ramificado;

X es 0 a 4;

y y z son cada uno independientemente 0 a x+1;

w es 1 a x+1;

v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es 1 o 2;

s es 1, 2 o 3;

T es de 0 a 20;

cada $R^E$, $R^B$, y $R^C$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen de 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo, y $R^E$ puede además ser $(R^A,-O-B_T-Q)$;

cada $R^D$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen 1 a 6 átomos los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo;

B es óxido de etileno, óxido de propileno ó óxido de butileno; y

A es un anión.

2. El compuestos de la Reivindicación 1 en donde Q es propileno.

3. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde $R^A$ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono.

4. El compuesto de la Reivindicación 3 en donde $R^A$ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

5. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde $R^B$, $R^C$, y $R^D$ son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, propilo, butilo, e isobutilo.

6. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde $R^D$ es hidrogeno.

7. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde A es seleccionado del grupo que consta de hidróxido, carboxilato, haluro, sulfato, y sulfato orgánico.

8. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde A es bromo, metilsulfato ó etilsulfato.

9. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde al menos uno de dichos grupos $R^E$ son $R^A$-O-$B_T$-Q.

10. Un método para reducir la aglomeración de hidratos de hidrocarburos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, ó para disminuir la formación de dichos hidratos que comprende la adición de una cantidad efectiva de al menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

103101

## RESUMEN DE LA DIVULGACION

Se suministra una amina novedosa con dispersibilidad en agua mejorada lo cual es útil para modificar la formación de hidratos en corrientes que contienen hidrocarburos de baja ebullición y agua. La amina tiene la fórmula:

$$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_s\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E_kR^D)_xH_v(R^B)_y(R^C)_p(R^D)_zA_w^-$$

en donde $R^A$ es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles teniendo de 1 a 24 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo; Q es etileno, propileno o butileno los cuáles pueden ser lineales o ramificados; x es 0 a 4; y y z son cada uno independientemente 0 a x+1; w es 1 a x+1; v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es 1 o 2; s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2; T es de 0 a 20; cada $R^E$, $R^B$, $R^C$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo, y $R^E$ puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$; cada $R^D$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser

# *EXTRACTO PARA PUBLICACION*

# *SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION*

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL


(21) No. SOLICITUD:

(22) FECHA DE PRESENTACION:

(30) PRIORIDAD:

(31) No. DE SOLICITUD: 60/140,893

(32) FECHA DE PRESENTACION: 24-06-99

(33) PAIS: US

(51) INT. CL.



(71) SOLICITANTE: GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY

(72) INVENTOR/ES: CHARLES R. MILBURN, GARY M SITZ.

(74) APODERADO: CARLOS R. OLARTE


(54) TITULO : AMINAS NOVEDOSAS UTILES PARA INHIBIR LA FORMACION DE HIDRATOS DE GAS

(57) RESUMEN :


Se suministra una amina novedosa con dispersibilidad en agua mejorada lo cual es útil para modificar la formación de hidratos en corrientes que contienen hidrocarburos de baja ebullición y agua. La amina tiene la fórmula:

$$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_s\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E_kR^D)_xH_v(R^B)_y(R^C)_p(R^D)_zA_w^-$$

en donde $R^A$ es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles teniendo de 1 a 24 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo; Q es etileno, propileno o butileno los cuales pueden ser lineales o ramificados; x es 0 a 4; y y z son cada uno independientemente 0 a x+1; w es 1 a x+1; v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es 1 o 2; s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2; T es de 0 a 20; cada $R^E$, $R^B$, $R^C$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo, y $R^E$ puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$; cada $R^D$ es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo; B es óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno; y A es un anión.

RAISBECK, LARA, RODRIGUES & RUEDA
Members of the Firm
BAKER & McKENZIE
ATTORNEYS AT LAW
APARTADO AEREO 3749
TELEFONO: 285-1488
SANTAFE DE BOGOTA, D.C.
COLOMBIA

107101

## POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

**GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY**

located in
**Virginia, Estate of Delaware**
**United State of America.**
declares that it hereby grants to

**ALVARO CORREA ORDOÑEZ** and/or
**LUZ HELENA VILLAMIL** *and/or*
**CARLOS REINALDO OLARTE**

a full and sufficient power of attorney to apply to the proper national officers and authorities for the issue of:

**Letters Patent, mergers, changes of name, assignments, filing and prosecution of oppositions, changes of address**

to which end it empowers them to take all steps necessary before said authorities for the objects stated, to file petitions, prepare descriptions, make protests, declarations, appeals and objections, pay imposts, apply for certifications, receive documents and securities, abandon applications and collect refunds. To the said mandatories sufficient power is granted hereby to receive notifications for and on behalf of the Company, to confer powers on those who are to represent the company judicially and extrajudicially, to answer in court in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the patents, and to do everything that may be required, before administrative or judicial officers of any class giving them likewise power to substitute these presents and revoke such substitutions if necessary.

Done and subscribed in HOPEWELL, VA

On the 3RD day of NOVEMBER

2000

Goldschmidt Chemical Company

Name [signature]
Name Typewritten ERDLYNE J. KOSUK
Title

## PODER

La abajo firmada.

**GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY**

domiciliada en
**Virginia, Estado de Delaware**
**Estados Unidos de América.**
*declara por el presente otorgar a*

**ALVARO CORREA ORDOÑEZ** y/o
**LUZ HELENA VILLAMIL** *y/o*
**CARLOS REINALDO OLARTE**

poder especial amplio y bastante *para* recabar de las oficinas y autoridades nacionales que correspondan, la obtención de :

a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades, todos los pasos necesarios al objeto indicado, *elevar solicitudes, formular descripciones*, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, obtar impuestos, solicitar *testimonios*, recibir documentos y valores, desistir y percibir. Se concede a los expresados mandatarios poder bastante para *recibir notificaciones* a nombre de la compañía, otorgar poderes a quienes vayan a representar a la compañía judicial y extrajudicialmente, responder en *juicio* a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de las patentes se presentaran y hacer cuanto fuere necesario, ante las autoridades administrativas o judiciales de cualquier orden, dándoles asimismo facultad para sustituir el presente y en caso necesario revocar dichas sustituciones.

Dado y firmado en

A los días del mes de

19

Please see notary over ——→

108 105

United States of America )
State of VA )
County of Hopewell )

On this 3RD day of November 2000, before me personally came Eberhard Koska, to me known, who, being by me duly sworn did depose and say that he resides in Richmond, VA, that he is a PRESIDENT, of Goldschmidt Chemical the Corporation described in and which executed the instrument hereto annexed; that he knows the Seal of said Corporation that the Seal affixed to said instrument is such Corporate Seal; that it was so affixed by order of the Board of Directors of said Corporation, and that he signed his name and the name of said Corporation thereto by like order.

NOTARY PUBLIC ★ JOANN SCANLON ★ COMMONWEALTH OF VIRGINIA

Joann Scanlon
Notary Public

My Commission Expires July 31, 2004