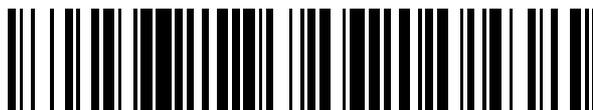


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 422**

51 Int. Cl.:
C09K 8/62 (2006.01)
C09K 8/64 (2006.01)
C09K 8/80 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)
A61K 31/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06844281 .3**
96 Fecha de presentación: **07.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1945734**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **COMPOSICIONES VISCOELÁSTICAS POLICATIÓNICAS.**

30 Prioridad:
07.11.2005 US 734465 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.12.2011

73 Titular/es:
**STEPAN COMPANY
22 WEST FRONTAGE ROAD
NORTHFIELD, ILLINOIS 60093, US**

72 Inventor/es:
KNOX, Paul W.

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 370 422 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

Composiciones viscoelásticas policatiónicas.

5 La presente solicitud reivindica los derechos de prioridad de la solicitud provisional US nº de serie 60/734.465 en trámite.

Campo de la invención

10 La tecnología descrita en la presente invención se refiere de forma general a la utilización de una composición viscoelástica para el tratamiento de perforaciones de pozo, comprendiendo dicha composición agua y, por lo menos, un compuesto de amonio cuaternario policatiónico.

15 Una o más de las composiciones viscoelásticas policatiónicas preferidas descritas en la presente memoria proporcionan propiedades reológicas útiles a soluciones acuosas en concentraciones relativamente bajas de los principios activos (por ejemplo, compuestos cuaternarios diméricos). Las propiedades reológicas útiles proporcionadas por una o más de las composiciones preferidas descritas en la presente memoria incluyen, por ejemplo, la viscoelasticidad, el aumento de la viscosidad, el comportamiento pseudoplástico y la reducción de la resistencia al avance en los líquidos en movimiento.

20

Antecedentes de la invención

25 Se han estudiado y documentado algunos ejemplos de compuestos de amonio bis-cuaternario o cuaternario policatiónico. Por ejemplo, la patente US nº 4.734.277, de Login, presentada el 29 de marzo de 1988, describe la preparación de determinados compuestos bis-cuaternarios por reacción de aminas terciarias con un epóxido adecuado, tal como la epíclorhidrina, y da a conocer que los compuestos de amonio bis-cuaternario resultantes tienen utilidad como aditivos en aplicaciones cosméticas, tales como acondicionadores del cabello, lociones para la piel, etc.

30 En otro ejemplo, la solicitud de patente US 2004/0067855, de Hughes *et al*, publicada el 8 de abril de 2004, describe algunos compuestos bis-cuaternarios o compuestos de amonio cuaternario catiónicos oligoméricos útiles en un líquido viscoelástico de tratamiento de perforaciones de pozo para controlar la viscoelasticidad de dicho líquido.

35 Algunos hidrocarburos, como el petróleo, el gas natural, etc., se obtienen a partir de una formación geológica subterránea mediante la perforación de un pozo que penetra en dicha formación que contiene hidrocarburos. Dicha perforación proporciona una ruta de flujo parcial para que el hidrocarburo, generalmente petróleo, alcance la superficie. Para que el petróleo viaje desde la formación hasta la perforación de pozo (y finalmente hasta la superficie), debe existir una ruta de flujo suficientemente libre de obstáculos a través de la formación rocosa (por ejemplo, arenisca o carbonatos), lo que generalmente ocurre cuando la roca presenta poros de tamaño y número suficientes.

40 Un obstáculo habitual en la producción de petróleo son los “daños” ocasionados a la formación, que obstruyen los poros de la roca e impiden el flujo del crudo. Además, el agotamiento de las zonas más próximas a la perforación de pozo provoca una disminución progresiva de la producción. Habitualmente, las técnicas utilizadas para aumentar la permeabilidad de la formación y proporcionar conductos prolongados en la perforación de pozo se conocen como “estimulación”. A menudo, en diferentes procesos de estimulación de pozos se utilizan geles acuosos.

45 Por ejemplo, en un proceso de fractura, que es un tipo de técnica de estimulación de pozos, se generan grietas o fisuras (fracturas) en las formaciones subterráneas. En dichos procesos de fractura se utilizan geles como medios para transferir energía desde el exterior de la formación subterránea a lugares específicos del interior de la misma con el fin de generar las fracturas deseadas. La energía necesaria para generar las fracturas se transfiere principalmente en forma de presión contra la formación bombeando el líquido de fractura al interior de la perforación de pozo, donde se dirige hacia las partes deseadas de la formación subterránea. Los geles son líquidos relativamente incompresibles y la presión se ejerce contra la formación subterránea hasta que la fuerza resulta suficiente para fracturar la formación. Una vez creada la fractura, resulta importante la elevada viscosidad del gel, ya que el mismo fluye hacia las grietas y fisuras recién formadas. A medida que el líquido discurre hacia el interior de la fractura, proporciona un agente de sostén (por ejemplo, pequeñas partículas de arena, cerámica u otros materiales duros). Una vez que se retira la fuerza de bombeo del líquido de fractura, el agente de sostén permanece en las fracturas, lo que evita que se cierren. A continuación, se extrae el líquido de la perforación de pozo y el mismo se prepara para la extracción de cantidades adicionales de hidrocarburos.

50 La tecnología más antigua utiliza polímeros de polisacáridos para formar los geles acuosos utilizados como líquidos de fractura. A menudo, dichos geles de polisacáridos se reticulan utilizando aditivos tales como titanatos, circonatos o boratos. Normalmente, una vez completado el proceso de fractura, estos geles requieren un proceso independiente para eliminarlos de la perforación de pozo, lo que suele requerir una cantidad significativa de tiempo y sustancias químicas de tratamiento de pozos adicionales. Además, rara vez se consigue la eliminación completa del

65

gel polimérico y el polímero que permanece dentro de la perforación de pozo puede obstruir los poros de la formación rocosa, impidiendo que los hidrocarburos fluyan a través de los poros y desde los mismos.

Los gelificantes no poliméricos (NPG) constituyen desarrollos tecnológicos más recientes que ofrecen alternativas a los geles de polisacáridos. Los NPG son tensioactivos y, por lo general, son compuestos de amonio cuaternario (catiónicos) o compuestos anfóteros. Los NPG particularmente deseables forman soluciones viscoelásticas (VES), ya que ciertas propiedades de las VES se han revelado útiles en los procesos de estimulación de pozos. Una de estas propiedades es la capacidad de las VES para aceptar agente de sostén a viscosidades menores que una solución polimérica. Otra propiedad útil es la reducción de la fricción entre el líquido en movimiento y las superficies en contacto con el mismo. Una característica especialmente útil de los geles VES consiste en que, al entrar en contacto con los hidrocarburos, se rompen y experimentan una disminución brusca de la viscosidad. A menor viscosidad, la extracción del líquido de fractura de la perforación de pozo no requiere sustancias químicas de tratamiento de pozos adicionales y conlleva menos tiempo y equipos que los gelificantes poliméricos. Los geles tensioactivos NPG también se pueden romper por otros medios. Además, a diferencia de los gelificantes de polisacáridos, los NPG tienen una tendencia significativamente menor a obstruir los poros productores de hidrocarburos en la formación subterránea.

Los NPG también son útiles en otras aplicaciones de tratamiento de pozos. Por ejemplo, pueden reducir la pérdida de líquido de fractura en las formaciones subterráneas; reducir la producción de agua de los pozos; formar geles para la limpieza de la perforación de pozo; y reducir la fricción entre las soluciones que fluyen y los objetos sólidos.

La aplicación de tensioactivos viscoelásticos en líquidos espumados y no espumados utilizada para fracturar formaciones subterráneas ha sido descrita en diversas patentes, por ejemplo en el documento EP 0 835 983 B1, de Brown *et al*, presentada el 17 de diciembre de 2003; la patente US nº 5.258.137, de Bonekamp *et al*, presentada el 2 de noviembre de 1993; la patente US nº 5.551.516, de Norman *et al*, presentada el 3 de septiembre de 1996; la patente US nº 5.964.295, de Brown *et al*, presentada el 12 de octubre de 1999; y la patente US nº 5.979.557, de Card *et al*, presentada el 16 junio 1999.

La utilización de tensioactivos viscoelásticos en tratamientos de cierre de agua y acidificación selectiva se describe en la solicitud de patente británica GB 2332224 A, de Jones *et al*, publicada el 16 de junio de 1999; y en Chang F. F., Love T., Affeld C. J., Blevins J. B., Thomas R. L. y Fu D. K., "Case study of a novel acid diversion technique in carbonate reservoirs", Society of Petroleum Engineers, 56529, (1999).

Se pueden encontrar desarrollos más recientes en este campo en la publicación de solicitud de patente US 2004/0102330 A1, de Zhou *et al*, publicada el 27 de mayo de 2004, que describe tensioactivos VES monoméricos disociables; y la publicación de solicitud de patente US 2004/0067855 A1, de Hughes *et al*, publicada el 8 de abril de 2004, que describe tensioactivos VES aniónicos o catiónicos oligoméricos (incluidas formas dimericas y triméricas).

Los NPG catiónicos convencionales utilizados en el campo de la extracción de hidrocarburos utilizan alquilaminas con una única cadena de carbonos hidrofóbica. Para que sean útiles en aplicaciones de fractura, las cadenas hidrofóbicas de NPG catiónicos convencionales tienen preferentemente y predominantemente una longitud de 18 átomos de carbono, y más preferentemente mayor de 18. Un ejemplo de un material de este tipo disponible comercialmente es el ClearFRAC®, disponible comercialmente a través de Schlumberger-Doll Research ("Schlumberger", Ridgefield, Connecticut, US), es decir, cloruro de erucil-N,N-di-(2-hidroxiethyl)-N-metilamonio (EHMAC), del que se afirma que proporciona buen rendimiento a las temperaturas más elevadas de aplicación (aproximadamente hasta 250°F (aproximadamente 121°C)) de cualquier líquido viscoelástico de fractura actualmente disponible en el mercado. Según se afirma, este producto contiene menos del 3% de cadenas de carbono hidrofóbicas de 18 carbonos o menos. Dado que el producto intermedio utilizado para preparar el EHMAC se tiene que purificar a fin de eliminar los componentes con cadenas alquílicas de 18 carbonos o menos, el EHMAC tiene una producción significativamente más costosa que otros materiales alquilamínicos catiónicos. El elevado coste del EHMAC limita el número de procesos de estimulación en los que se utiliza de manera repetida.

Una alternativa al ClearFRAC® disponible comercialmente es el líquido tensioactivo de fractura AquaClear®, disponible comercialmente a través de BJ Services ("BJ Services", Huston, Texas, US). Dicho producto utiliza también una alquilamina cuaternaria, pero resulta menos costoso debido a que no es necesario un producto intermedio muy purificado. Sin embargo, la temperatura máxima de aplicación del AquaClear® es de aproximadamente 170°F (aproximadamente 76,7°C), significativamente menor que los 250°F (aproximadamente 121°C) del ClearFRAC®.

Aunque presentan algunas ventajas evidentes con respecto a los geles de polisacáridos, los geles NPG convencionales también presentan algunas desventajas. Una es la limitación de temperatura de los geles tensioactivos NPG convencionales. Generalmente, a medida que aumenta la profundidad del pozo, aumenta también la temperatura del agujero de perforación de pozo y, a menudo, puede ser superior a 250°F (aproximadamente 121°C). Actualmente, la tecnología convencional de tensioactivos NPG falla en estas condiciones, mientras que los geles de polisacáridos continúan funcionando. Otra desventaja es de tipo económico,

ya que el coste material de los geles de polisacáridos es significativamente menor que el de los geles tensioactivos NPG.

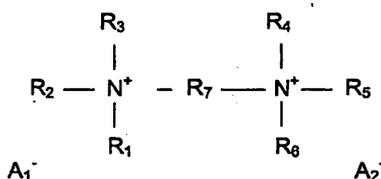
5 Otra desventaja de los tensioactivos NPG convencionales es su toxicidad para el medio ambiente y su escasa biodegradabilidad. Como las alquilaminas catiónicas no se descomponen fácilmente en el medio ambiente, tienden a acumularse. Los compuestos de alquilamina cuaternaria también son tóxicos para muchas formas de vida, de modo que pueden tener un impacto destructivo, especialmente en los entornos en los que se acumulan. En algunas zonas del mundo se han impuesto regulaciones que restringen la utilización de determinadas sustancias químicas debido a su peligrosidad para el medio ambiente. Por ejemplo, en el mar del Norte se ha limitado o prohibido completamente el uso de sustancias químicas tales como las alquilaminas catiónicas.

10 En consecuencia, existe la necesidad de encontrar gelificantes, particularmente gelificantes viscoelásticos, que puedan proporcionar todas o la mayoría de las ventajas de la tecnología convencional de NPG y que (1) puedan proporcionar propiedades viscoelásticas a temperaturas elevadas (superiores a 80°C o 176°F, preferentemente superiores a 110°C o 230°F); (2) sean más resistentes con el medio ambiente; y/o (3) sean más económicos. La tecnología descrita en el presente documento responde a estas necesidades.

Breve resumen de la invención

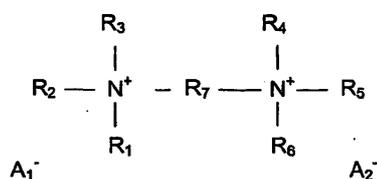
20 Sorprendentemente, se ha descubierto que los compuestos de amonio cuaternario policatiónicos descritos en la presente memoria y que presentan, por lo menos, dos sitios catiónicos unidos a través de un conector, se pueden utilizar como principios activos para formar composiciones viscoelásticas con propiedades específicas y útiles.

25 La presente tecnología da a conocer la utilización de una composición viscoelástica para el tratamiento de perforaciones de pozo, comprendiendo dicha composición agua y, por lo menos, un compuesto de amonio cuaternario policatiónico a fin de controlar la viscoelasticidad de la composición, en la que dicho por lo menos un compuesto de amonio cuaternario policatiónico comprende un compuesto bis-cuaternario que presenta la siguiente fórmula general:



30 en la que R₂, R₃, R₄ y R₅ son miembros seleccionados independientemente entre el grupo formado por: (a) grupos hidrocarbilo que presentan de 1 a 4 átomos de carbono; y (b) grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 1 a 4 átomos de carbono; o, alternativamente, en la que R₂ y R₃ son miembros de un anillo heterocíclico, y R₄ y R₅ son miembros de un anillo heterocíclico diferente o se seleccionan independientemente entre el grupo (a), tal como se ha definido anteriormente, o el grupo (b), tal como se ha definido anteriormente; en la que R₇ se selecciona entre el grupo formado por grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 2 a 30 átomos de carbono y presentan uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo formado por hidroxilo, alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato y combinaciones de los mismos, seleccionándose R₁ y R₆ independientemente entre: (c) grupos hidrocarbilo que presentan de 13 a 40 átomos de carbono o grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 13 a 40 átomos de carbono, en los que los grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos del grupo (c) comprenden carboxamidas, carboximidias, policarboxamidas, policarboximidias, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos o combinaciones de los mismos, y seleccionándose A₁⁻ y A₂⁻ independientemente entre el grupo formado por: (i) iones inorgánicos cargados negativamente; (ii) moléculas con uno o más grupos funcionales cargados negativamente; y (iii) grupos funcionales cargados negativamente que forman parte de R₁-R₇.

50 En una forma de realización, dicho por lo menos un compuesto de amonio cuaternario policatiónico comprende un compuesto bis-cuaternario asimétrico que presenta la siguiente fórmula general:



en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, A₁⁻ y A₂⁻ son tal como se han definido anteriormente y, por lo menos, uno de

entre R_1 , R_2 y R_3 es diferente de R_4 , R_5 y R_6 .

Cabe señalar que los compuestos bis-cuaternarios utilizados en la presente tecnología pueden ser simétricos o asimétricos.

Además, los grupos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituidos pueden ser alifáticos, aromáticos, acíclicos o cíclicos.

Además, los componentes de los compuestos bis-cuaternarios utilizados en la presente tecnología se pueden derivar de cualquier fuente adecuada de ácidos grasos, tales como fuentes animales, vegetales o de hidrocarburos.

En comparación con los tensioactivos viscoelásticos convencionales, una ventaja de por lo menos algunas formas de realización de los compuestos de amonio cuaternario policatiónicos ("quats" policatiónicos) utilizados en la tecnología descrita en el presente documento consiste en que utilizan materias primas significativamente más económicas, de productos básicos o fácilmente disponibles. Por ejemplo, por lo menos en algunas formas de realización, por lo menos uno de entre R_1 o R_6 se obtiene a partir de un ácido carboxílico derivado de un aceite de origen animal o vegetal.

La cantidad de compuestos de amonio cuaternario policatiónicos en la composición viscoelástica debe bastar para proporcionar la viscoelasticidad necesaria para la composición y la aplicación deseada. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la cantidad de compuesto de amonio cuaternario policatiónico es menor del 10% en peso con relación al peso total de la composición. Los sistemas comerciales actuales suelen utilizar quats policatiónicos en cantidades comprendidas entre el 3% y el 4% en peso, y algunas formas de realización preferidas de la presente tecnología ofrecen la ventaja de requerir una menor cantidad de compuestos de amonio cuaternario policatiónicos para alcanzar una viscosidad de la composición comparable o significativamente superior.

En comparación con los tensioactivos VES convencionales, uno o más quats policatiónicos preferidos utilizados en la presente tecnología también tienden a tener una mayor viscosidad a una temperatura más elevada. Preferentemente, la viscoelasticidad de estas composiciones se puede mantener a una temperatura de por lo menos 80°C, alternativamente a una temperatura superior a 80°C, tal como a una temperatura de 85°C, 90°C, 95°C o superior. Todavía más preferentemente, la viscoelasticidad de estas composiciones se puede mantener a una temperatura de por lo menos 100°C, alternativamente a una temperatura superior a 100°C. De la forma más preferente, la viscoelasticidad de estas composiciones se puede mantener a una temperatura de por lo menos 110°C, alternativamente a una temperatura superior a 110°C. En consecuencia, las temperaturas de trabajo útiles para los líquidos de tratamiento de perforaciones de pozo basados en la presente tecnología, por ejemplo, pueden aumentar en comparación con las temperaturas de trabajo útiles para los líquidos de tratamiento de perforaciones de pozo basados en la tecnología convencional.

Los geles viscoelásticos se pueden preparar mediante métodos utilizados en la práctica comercial actual (por ejemplo, combinando compuestos policatiónicos tal como se describen en el presente documento con cloruro de potasio (KCl) o xilensulfonato de sodio (SXS)), o utilizando el principio activo en agua sin aditivos en algunos casos.

Además, las formas de realización preferidas de los quats policatiónicos utilizados en la presente tecnología son más susceptibles que los compuestos catiónicos convencionales de alquilamina a los procesos naturales de degradación química tales como la hidrólisis, de tal modo que se degradan en el medio ambiente más rápidamente que los compuestos catiónicos de alquilamina. En consecuencia, se espera que estas formas de realización sean menos dañinas para el medio ambiente y se acumulen menos en el mismo que los compuestos catiónicos de alquilamina, por ejemplo.

Breve descripción de diversas vistas de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de por lo menos un compuesto de amonio bis-cuaternario utilizado en la presente tecnología, que consiste en un fragmento conector y dos fragmentos catiónicos, en la que los dos fragmentos catiónicos son idénticos o diferentes y se unen al azar.

La figura 2 es una representación esquemática de por lo menos un método de preparación de un quat dimérico aleatorio a partir de dos aminas terciarias y un sustrato para proporcionar el conector. La figura 2 representa asimismo que, a continuación, el conector del quat dimérico se puede modificar a fin de obtener un quat dimérico modificado.

La figura 3 es una representación esquemática de por lo menos un compuesto de amonio bis-cuaternario estructuralmente definido utilizado en la presente tecnología, en el que los dos fragmentos catiónicos son diferentes.

La figura 4 es una representación esquemática de por lo menos un método por etapas para preparar un compuesto de amonio bis-cuaternario estructuralmente definido utilizado en la presente tecnología, en el que el sustrato que proporciona el conector es una epihalohidrina.

- La figura 5a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% de EHMAC en un 4% de KCl (% p/p).
- La figura 5b muestra una estructura molecular del EHMAC.
- 5 La figura 6a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% de dicloruro de estearamidopropildimetilamonio dimérico (18APDMA-3(OH)-18-APDMA o SAPDMA GQ) en un 1,5% de KCl (% p/p).
- La figura 6b muestra una estructura molecular del SAPDMA GQ.
- 10 La figura 7a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% de dicloruro de (cetil/oleil)amidopropildimetilamonio dimérico ((16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1APDMA)) en un 1,5% de KCl (% p/p).
- La figura 7b muestra una estructura molecular de (16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1APDMA).
- 15 La figura 8a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% de dicloruro de oleamidopropildimetilamonio-estearamidopropildimetilamonio dimérico asimétrico ((18:1APDMA)-3-(OH)-18-APDMA) en un 1,5% de KCl (% p/p).
- La figura 8b muestra una estructura molecular de (18:1APDMA)3-(OH)-18-APDMA.
- 20 La figura 9a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% de toluensulfonato de cloruro de sojamidopropildimetilamonio-estearamidopropildimetilamonio (SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA) en un 0,75% de KCl (% p/p).
- 25 La figura 9b muestra una estructura molecular del SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA.
- La figura 9c muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 1,25% de SoyAPDMA-3(OH)-18APDMA en un 1,5% de KCl (% p/p).
- 30 La figura 10a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% de cloruro de amidopropildimetilamonio dimérico de semillas de nabina con alto contenido en erúxico (HERAPDMA-3-(OH)-HERAPDMA o HERAPDMA GQ) en un 0,5% de SXS (% p/p).
- La figura 10b muestra una estructura molecular del HERAPDMA GQ.
- 35 La figura 10c muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 2% de HERAPDMA GQ en un 1,5% de KCl (wt% p/p).
- La figura 11a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% de dicloruro de behenamidopropildimetilamonio-semillas de nabina con alto contenido en erúxico-amidopropildimetilamonio dimérico asimétrico (22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA).
- 40 La figura 11b muestra una estructura molecular del 22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA.
- 45 La figura 12a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 4% del BQ asimétrico de la figura 12b en un 25% de CaCl₂ (% p/p).
- La figura 12b muestra una estructura molecular del dicloruro de semillas de nabina con alto contenido en erúxico amidopropildimetilamonio-trietilamonio asimétrico bis-cuaternario (BQ).
- 50 La figura 12c muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 2,5% del BQ asimétrico de la figura 12b en un 25% de CaBr₂ (% p/p).
- La figura 12d muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 2,75% del BQ asimétrico de la figura 12b en un 6% de CaBr₂ (% p/p).
- 55 La figura 13a muestra las curvas de flujo de una VES que contiene un 3% del PCC de la figura 13b en agua desionizada (% p/p).
- 60 La figura 13b muestra una estructura molecular de carboxilato policatiónico (PCC) semiéster de ftalato de dicloruro de bis-semillas de nabina con alto contenido en erúxico amidopropildimetilamonio, sal de trietilamonio.
- La figura 14 muestra vesículas con una distribución de tamaños relativamente uniforme formada por hidratación de una película de C65-GQ utilizando un 0,1% en peso de CaCl₂. El aumento es de 200X.
- 65 La figura 15 muestra vesículas que se generan a partir de una película seca de C65-GQ por hidratación con

xilensulfonato de sodio 0,1%.

Descripción detallada de la invención

5 Definiciones y convenciones

Tal como se utiliza en el presente documento, el término “acíclico” se refiere a compuestos y/o grupos alifáticos lineales o ramificados, pero no cíclicos (también conocidos como grupos de “cadena abierta”).

10 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “alicíclico” se refiere a compuestos y/o grupos que tienen un anillo, o dos o más anillos (por ejemplo, espiro, fusionados, en puente), en los que dichos anillo o anillos no son aromáticos.

15 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “aromático” se refiere a compuestos insaturados con, por lo menos, un anillo cerrado que presenta, por lo menos, 5 átomos, siendo todos los átomos de dicho anillo coplanares o prácticamente coplanares y estando unidos covalentemente, y formando parte todos los átomos del anillo de un sistema mesomérico. Tal como se utiliza en el presente documento, cuando el sustituyente “aromático” es monocíclico, contiene preferentemente 5 ó 6 átomos de anillo, y cuando es policíclico, contiene preferentemente 9 ó 10 átomos de anillo contenidos en anillos fusionados.

20 Tal como se utiliza en el presente documento, los términos “carbo”, “carbilo”, “hidrocarburo” e “hidrocarbilo” se refieren a compuestos y/o grupos que presentan únicamente átomos de carbono e hidrógeno.

25 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “cíclico” se refiere a compuestos y/o grupos que tienen un anillo, o dos o más anillos (por ejemplo, espiro, fusionados, en puente). Los compuestos con un anillo se pueden denominar “monocíclicos” o “mononucleares”, mientras que los compuestos con dos o más anillos se pueden denominar “policíclicos” o “polinucleares”.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “heterocíclico” se refiere a compuestos y/o grupos cíclicos que tienen un anillo heterocíclico, o dos o más anillos heterocíclicos (por ejemplo, espiro, fusionados, en puente), pudiendo ser dicho anillo o anillos alicíclicos o aromáticos.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “anillo heterocíclico” se refiere a un anillo cerrado que presenta de 3 a 10 átomos unidos covalentemente, más preferentemente de 3 a 8 átomos unidos covalentemente, en el que, por lo menos, uno de los átomos del anillo es un heteroátomo multivalente, por ejemplo nitrógeno, fósforo, silicio, oxígeno o azufre, aunque los más comunes son nitrógeno, oxígeno y azufre.

40 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “hidrófobo” se refiere a segmentos hidrófobos de átomos en las moléculas que incluyen una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada de cinco o más átomos de carbono.

45 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “policatiónico” se refiere a moléculas que tienen dos o más átomos con una carga eléctrica positiva, preferentemente a todos los pH.

50 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “anillo” se refiere a un anillo formado por entre 3 y 10 átomos unidos covalentemente, más preferentemente entre 5 y 7 átomos unidos covalentemente.

55 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “saturado” se refiere a compuestos y/o grupos que no tienen ningún doble enlace carbono-carbono ni ningún triple enlace carbono-carbono. Tal como se utiliza en el presente documento, una “reacción de sustitución” se define, según el *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, como una “reacción o etapa elemental en la que un átomo o grupo de una entidad molecular se sustituye por otro átomo o grupo”.

60 Tal como se utiliza en el presente documento, el término “insaturado” se refiere a compuestos y/o grupos que tienen, por lo menos, un doble enlace carbono-carbono o un triple enlace carbono-carbono.

65 Tal como se utiliza en el presente documento, una composición “viscoelástica” (por ejemplo, una solución, un líquido o un gel) significa que el módulo de elasticidad (o almacenamiento) G' de dicha composición es igual o mayor al módulo de pérdida G'' medido con un reómetro de corte oscilatorio (por ejemplo, un Bohlin CVO 50 o un TA Instruments AR2000) a, por lo menos, una frecuencia comprendida entre 0,0001 Hz y 1 Hz y a 20°C. La medición de estos módulos se describe más detalladamente en “An Introduction to Rheology”, de H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, Elsevier, Ámsterdam (1997).

Descripción de la invención

Si bien la tecnología descrita en el presente documento se describe haciendo referencia a una o más formas de realización preferidas, debe entenderse que la misma no se limita a dichas formas de realización. Por el contrario, la

tecnología descrita en el presente documento incluye todas las alternativas, modificaciones y equivalentes de dichas formas de realización que puedan incluirse dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Las composiciones viscoelásticas utilizadas en la tecnología descrita en el presente documento comprenden, por lo menos, un quat policatiónico que presenta, por lo menos, dos sitios catiónicos. Los sitios catiónicos del quat policatiónico son grupos funcionales químicos de amonio cuaternario. Las moléculas de los quats policatiónicos también pueden presentar otros grupos funcionales químicos. Además, las moléculas de los quats policatiónicos pueden ser simétricas o asimétricas. Cada grupo funcional catiónico está unido a otro grupo funcional catiónico mediante un "conector", y en la figura 1 se ilustra un ejemplo de una disposición de este tipo.

En la mayoría de los casos, el conector se deriva de una molécula capaz de experimentar dos o más reacciones de sustitución. El conector puede ser el sustrato de una molécula en una reacción de sustitución de la molécula con una amina, aunque el propio conector puede presentar grupos funcionales amina.

Según, por lo menos, una forma de realización de la presente tecnología, en la reacción de sustitución un átomo de nitrógeno de una amina se une a un átomo de carbono de la molécula precursora de conector. En esta reacción de sustitución, el nitrógeno de la amina que forma un enlace con el átomo de carbono del sustrato se puede denominar "nucleófilo", mientras que el átomo o grupo que se desprende de un átomo del sustrato se denomina "grupo saliente". Sin embargo, no es necesario que el grupo saliente se desprenda completamente del sustrato, basta con que se desprenda del átomo de carbono que se une al nitrógeno de amina para un número suficiente de moléculas.

El experto en la materia apreciará que un nitrógeno amínico puede experimentar más de una reacción de sustitución de este tipo. En general, el número de veces que un nitrógeno amínico puede experimentar una reacción de sustitución es igual al número de átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno de la amina libre más uno. En el contexto de la presente descripción, el número de veces que un nitrógeno de amina puede participar en una reacción de sustitución se conoce como su funcionalidad teórica ("F") (que es diferente de los grupos funcionales químicos). Las aminas que pueden convertirse en conectores tienen una funcionalidad teórica de 2 o superior. En el caso de mezclas de aminas que presentan diferentes funcionalidades teóricas, resulta útil la expresión "funcionalidad media". Dicha funcionalidad media se refiere simplemente a los equivalentes de un grupo reactivo dividido por los moles de moléculas reactivas:

$$\text{Funcionalidad media} = (\text{equivalentes totales de funcionalidades teóricas}) / (\text{número total de moles})$$

Así, una mezcla a partes iguales en moles de dimetilamina, con una funcionalidad de 2, y trimetilamina, con una funcionalidad de 1, tiene una funcionalidad media de 1,5. Estos conceptos son importantes para la comprensión de fenómenos tales como la ramificación de la cadena y la terminación de la cadena cuando las aminas cuaternarias son conectores o en quats policatiónicos superiores, que pueden volverse compuestos con múltiples cadenas y muy reticulados.

Cuando el grupo saliente está cargado negativamente, se puede denominar "nucleófugo". Un nucleófugo puede permanecer en la composición viscoelástica como contraión negativo (anión) frente a un catión de amonio cuaternario. Un nucleófugo también se puede convertir químicamente en otro anión o se puede intercambiar con aniones procedentes de una fuente externa. En una composición policatiónica, se mantiene una carga eléctrica neta igual a cero gracias a la presencia de contraiones (aniones). Los contraiones de los cationes de amonio cuaternario pueden ser uno o más átomos inorgánicos con carga negativa o grupos funcionales de átomos, y pueden ser de una o más moléculas orgánicas cargadas negativamente.

El conector de la molécula de quat policatiónico puede ser hidrófilo, hidrófobo o esencialmente ni lo uno ni lo otro. La presencia de átomos con carga eléctrica y/o polares (que son hidrófilos) y un átomo o átomos hidrófobos en el conector potencia la actividad superficial de la molécula. Los conectores preferidos son hidrófilos, puesto que tienen átomos capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua u otras moléculas polares.

Las composiciones viscoelásticas utilizadas en la presente tecnología, tales como soluciones viscoelásticas (VES) o geles viscoelásticos, se pueden preparar mediante la combinación de quats policatiónicos con agua y, opcionalmente, con otros aditivos, tales como sales inorgánicas, hidrotropos o tensioactivos aniónicos u otros compuestos orgánicos útiles (tales como ácidos carboxílicos o policarboxílicos). En general, el orden de la mezcla no es particularmente importante para obtener una composición viscoelástica.

En general, las soluciones y geles viscoelásticos se preparan por disolución de compuestos gelificantes en soluciones de base. Cualquier medio mecánico adecuado para obtener una solución homogénea es aceptable. Normalmente, las soluciones de base proporcionan la mayor parte de las soluciones o geles viscoelásticos, típicamente en una proporción de hasta el 90% en peso o mayor. Las soluciones de base pueden contener agua. Además, pueden contener una sal o sales en una proporción de hasta el 65% en peso. Habitualmente se utilizan haluros metálicos (o de amonio), aunque también se pueden utilizar otras sales de ácidos inorgánicos minerales. Alternativamente, la solución de base puede ser un compuesto orgánico polar disuelto en agua. Una lista no exhaustiva de ejemplos de compuestos de este tipo incluye el ácido salicílico (o sus sales), ácidos ftálicos (o sus

sales) o ácidos sulfónicos orgánicos (o sus sales).

En la preparación de geles viscoelásticos, a menudo quedan atrapadas burbujas que se deben eliminar antes de realizar mediciones precisas de viscosidad. Se puede aplicar centrifugación, ultrasonidos en baños de agua caliente y calefacción en horno a una temperatura comprendida entre 70°C y 80°C durante una noche a fin de obtener geles sin burbujas.

Por lo menos en algunos aspectos, los quats policatiónicos se pueden presentar en forma de solución concentrada en un disolvente orgánico (por ejemplo, alcoholes, cetonas o éteres de glicol) antes de mezclarse con agua para obtener una composición viscoelástica acuosa para una aplicación específica. Por ejemplo, cuando se utilizan como agente gelificante, los quats policatiónicos se pueden disolver en primer lugar en un alcohol, tal como alcohol isopropílico, preferentemente con un poco de agua, a fin de obtener una solución concentrada en la que la concentración del principio activo puede ser lo más elevada posible mientras se mantienen sus propiedades de manejo deseables, tal como la fluidez. Las concentraciones adecuadas del compuesto policatiónico pueden estar comprendidas entre el 20% y el 60%, o más, en peso. A continuación, la solución concentrada de compuesto policatiónico se puede añadir a agua o a una solución acuosa de sal, ácidos orgánicos, etc., con agitación, a fin de obtener una composición viscoelástica (tal como una solución o gel) que contiene una cantidad efectiva de quats policatiónicos adecuados para su utilización en una o más aplicaciones en campos de extracción de petróleo.

Particularmente cuando se utilizan como líquido para perforaciones de pozo, las composiciones viscoelásticas son generalmente composiciones acuosas espesadas y, preferentemente, comprenden menos del 10% en peso de quats policatiónicos. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las composiciones viscoelásticas pueden comprender entre un 5% en peso y un 8% en peso de quats policatiónicos. Más específicamente, las composiciones viscoelásticas preferidas pueden comprender cualquier cantidad de quats policatiónicos menor del 10% en peso, tal como el 8% en peso, el 6% en peso, el 5% en peso, el 4% en peso, el 3% en peso, el 2,5% en peso, el 2% en peso, el 1,5% en peso o el 1% en peso. En algunas formas de realización, las composiciones viscoelásticas comprenden menos del 1% en peso de quats policatiónicos, tal como el 0,75% en peso, el 0,5% en peso, el 0,25% en peso o el 0,1% en peso. Algunas composiciones viscoelásticas comprenden entre un 0,1% en peso y un 5% en peso, entre un 0,25% en peso y un 4% en peso, entre un 0,25% en peso y un 3% en peso, o entre un 1,0% en peso y un 2,0% en peso de quats policatiónicos.

Se pueden añadir aditivos, tales como sales inorgánicas (electrolitos), ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, poliácidos, sales de poliácidos, diácidos, sales de diácidos, tensioactivos aniónicos, hidrótrofos aniónicos, polímeros polianiónicos o combinaciones de los mismos a las composiciones viscoelásticas en función de las necesidades de la aplicación concreta. Algunos aditivos pueden proporcionar una mayor viscosidad a las soluciones viscoelásticas a temperaturas elevadas en comparación con los mismos sistemas sin dichos aditivos. Sin embargo, estos aditivos no son necesarios en todas las aplicaciones y composiciones.

Entre las sales inorgánicas que pueden resultar útiles como aditivos en las composiciones viscoelásticas se incluyen, por ejemplo, haluros (principalmente bromuros y cloruros) de metales alcalinos (como sodio, potasio, cesio) o de metales alcalinotérreos (como calcio y magnesio). Algunas sales inorgánicas preferidas para su utilización en las soluciones viscoelásticas según la presente tecnología, aunque no se limitan a las mismas, son el cloruro de sodio (NaCl), el cloruro de potasio (KCl), el cloruro de amonio (NH₄Cl), el cloruro de calcio (CaCl₂), el bromuro de sodio (NaBr), el bromuro de calcio (CaBr₂) y el bromuro de cinc (ZnBr₂), el formiato de potasio (KHCOO), el cloruro de cesio (CsCl), el bromuro de cesio (CsBr) o combinaciones de los mismos.

Entre los ejemplos de otros aditivos se pueden incluir ácidos orgánicos (por ejemplo, ácidos carboxílicos o sulfónicos), diácidos, poliácidos y sales de los mismos. Se pueden utilizar moléculas orgánicas con carga o cargas negativas, generalmente derivadas de ácidos orgánicos, para proporcionar contraiones orgánicos. Por ejemplo, se pueden preparar sales de orto-ftalato mezclando anhídrido o-ftálico en agua con bases tales como hidróxidos de metales alcalinos (NaOH o KOH) o aminas terciarias (por ejemplo, trietilamina). Los ácidos orgánicos o sus sales también pueden estar presentes como grupos colgantes en las cadenas poliméricas. En el presente documento, estos polímeros se denominan polímeros polianiónicos.

Los hidrótrofos también resultan útiles en ciertas circunstancias. Entre los ejemplos de hidrótrofos adecuados se incluyen el xilensulfonato de sodio (SXS), el cumensulfonato de sodio (SCS) y el xilensulfonato de amonio (AXS). Los tensioactivos aniónicos también pueden proporcionar propiedades deseables combinados con ciertos quats policatiónicos utilizados como principios activos.

En algunas formas de realización preferidas de la presente tecnología, las composiciones viscoelásticas se utilizan como líquido viscoelástico de tratamiento de pozos en campos petroleros. En algunas de estas formas de realización, los líquidos de tratamiento de pozos comprenden además un agente de sostén. Los agentes de sostén adecuados para su utilización en la presente tecnología pueden ser pequeñas partículas de arena, cerámica u otros materiales duros, aunque no se limitan a las mismas.

Los quats policatiónicos suelen tener una viscosidad más elevada a altas temperaturas en comparación con los NPG

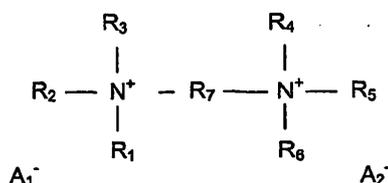
convencionales. En una o más formas de realización preferidas, los quats policationicos proporcionan viscoelasticidad, de tal modo que la composición viscoelástica utilizada en la presente tecnología mantiene su viscoelasticidad a una temperatura de por lo menos 80°C, o mayor de 80°C, tal como una temperatura de 85°C, 90°C, 95°C o superior. Más preferentemente, la viscoelasticidad de las soluciones viscoelásticas utilizadas en la presente tecnología se pueden mantener a una temperatura de por lo menos 100°C, o mayor de 100°C. Todavía más preferentemente, la viscoelasticidad de las soluciones viscoelásticas utilizadas en la presente tecnología se pueden mantener a una temperatura de por lo menos 110°C, o mayor de 110°C.

Compuestos de amonio bis-cuaternarios aleatorios

Las moléculas de compuesto bis-cuaternario de amonio ("bis-quat") que tienen dos átomos de amonio cuaternario y dos o más hidrófobos se denominan habitualmente compuestos cuaternarios "diméricos", y en adelante el presente documento se puede referir a ellos como compuestos GQ.

Según algunas formas de realización, las composiciones viscoelásticas utilizadas en la tecnología descrita en el presente documento contienen, por lo menos, un GQ como resultado de reacciones de sustitución aleatorias. Una composición viscoelástica de este tipo se puede denominar composición GQ "aleatoria". En el proceso de sustitución, los átomos de nitrógeno de la amina se cuaternizan y se vuelven catiónicos.

La fórmula siguiente ilustra una estructura general de una molécula bis-quat utilizada en las composiciones bis-quat aleatorias según esta forma de realización:



R₂, R₃, R₄ y R₅ son miembros seleccionados independientemente entre: (a) grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, o (b) grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, R₂ y R₃ son miembros de un anillo heterocíclico, preferentemente un anillo heterocíclico que contiene 5 ó 6 átomos de carbono. En estas formas de realización, R₄ y R₅ son miembros de un anillo heterocíclico diferente o se seleccionan independientemente entre el grupo (a), tal como se ha definido anteriormente, o el grupo (b), tal como se ha definido anteriormente. Cuando R₄ y R₅ son miembros de un anillo heterocíclico diferente, dicho anillo contiene preferentemente 5 ó 6 átomos de carbono.

R₁ y R₆ se seleccionan independientemente entre (c) grupos hidrocarbilo que presentan de 13 a 40 átomos de carbono o grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 13 a 40 átomos de carbono, en los que los grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos del grupo (c) comprenden carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos o combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización particularmente preferidas, por lo menos uno de entre R₁ o R₆ puede comprender además un anillo de ciclohidrocarbilo o heterocíclico. En algunas formas de realización preferidas, por lo menos uno de entre R₁ o R₆ deriva de un ácido carboxílico que presenta de 13 a 40 átomos de carbono, y más preferentemente de 16 a 22 átomos de carbono. En algunas formas de realización particularmente preferidas, el ácido carboxílico deriva de un aceite animal o vegetal.

Cuando por lo menos uno de entre R₁, R₂ y R₃ y por lo menos uno de entre R₄, R₅ y R₆ son hidrófobos, el bis-quat es un quat dimérico (GQ).

Los grupos hidrocarbilo de los grupos (a), (b) y (c) se pueden disponer en cualquier combinación químicamente racional, incluidas disposiciones alifáticas, aromáticas, acíclicas o cíclicas.

En las formas de realización de la presente tecnología en las que cualquiera de entre R₂ a R₅ se seleccionan entre el grupo (b), los grupos hidrocarbilo sustituidos del grupo (b) presentan uno o más sustituyentes seleccionados entre hidroxilo (-OH), alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, sulfonato, fosfinato, fosfito, fosfato, fosfonato y combinaciones de los mismos. En algunas de dichas formas de realización, los sustituyentes alcoxi o ariloxi presentan la fórmula general -OR, en la que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

En la producción real, a veces las aminas a partir de las cuales se pueden formar los sitios de amonio cuaternario son mezclas en las que los sustituyentes R de cada molécula de amina pueden ser parecidos pero no idénticos. Por ejemplo, normalmente las aminas derivadas de ácidos grasos de aceites vegetales son mezclas. Cada uno de los sustituyentes R de las aminas de estas mezclas se ajusta a las descripciones anteriores de R₁-R₆. Estas mezclas de

aminas pueden ser muy complejas. El número teórico de posibles combinaciones de pares de aminas aumenta muy rápidamente cuando el número de tipos de aminas es superior a tres y se hace muy grande cuando el número de tipos de aminas diferentes es superior a cinco. La función efectiva de distribución de productos para las posibles combinaciones es una mezcla estadística que refleja las poblaciones de los diversos componentes de amina, aunque también refleja las reactividades relativas de los distintos componentes. En por lo menos una composición GQ aleatoria utilizada en la tecnología descrita en el presente documento, cada molécula de GQ está formada por un par de moléculas de amina, del mismo tipo o diferentes, combinadas al azar. Aunque no es un término estrictamente preciso, en la presente descripción una composición de este tipo se denomina "aleatoria".

En la fórmula indicada anteriormente como estructura general de una molécula bis-quat, R_7 se selecciona entre: grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 2 a 30 átomos de carbono. Por ejemplo, en algunas formas de realización de la presente tecnología, R_7 comprende grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. En las formas de realización preferidas de este tipo, R_7 tiene una configuración lineal. A título de ejemplo alternativo, en algunas formas de realización de la presente tecnología, R_7 comprende grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 9 a 21 átomos de carbono. En las formas de realización preferidas de este tipo, R_7 tiene una configuración que comprende una estructura de anillo.

El grupo hidrocarbilo sustituido de R_7 presenta uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo formado por hidroxilo, alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato o combinaciones de los mismos. En algunas de dichas formas de realización, los sustituyentes alcoxi o ariloxi presentan la fórmula general -OR, en la que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Existen diversas características que pueden resultar preferidas para R_7 tal como se utiliza en la presente tecnología. Por ejemplo, por lo menos en algunas formas de realización particularmente preferidas, R_7 es hidrófilo. A título de ejemplo alternativo, por lo menos en algunas formas de realización, R_7 es un grupo hidrocarbilo sustituido que no es un hidroxialqueno.

En diversas formas de realización de la presente tecnología, R_7 puede proceder de varias fuentes. Por ejemplo, R_7 puede derivar de un éster de ácido disulfónico de un diol primario, un diol secundario, un derivado de los mismos o una combinación de los mismos. A título de ejemplo alternativo, R_7 puede derivar de una epihalohidrina. Además, R_7 puede derivar de un éter de bis-glicidilo. Por lo menos en algunas formas de realización, R_7 puede derivar de un hidrocarburo de dihaloalquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono en el que los dos átomos de halógeno están unidos a átomos de carbono primarios o secundarios saturados diferentes. En algunas de estas formas de realización, el hidrocarburo de dihaloalquilo se puede sustituir por uno o más sustituyentes adicionales hidroxilo, alcoxi o ariloxi, y preferentemente dichos sustituyentes adicionales no están unidos a ninguno de los átomos de carbono unidos a halógeno. En algunas formas de realización preferidas, el hidrocarburo de dihaloalquilo se selecciona entre: dicloroetano, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-dibromobutano, di-(clorometil)benzenos o derivados de los mismos.

Los grupos aniónicos A_1 y A_2 de la fórmula anterior se seleccionan independientemente y pueden ser:

- 1) iones inorgánicos cargados negativamente;
- 2) moléculas orgánicas con un grupo o grupos funcionales cargados negativamente, que pueden ser, sin limitarse a los mismos, carboxilato, sulfonato o fosfato; o
- 3) un grupo o grupos funcionales cargados negativamente que forman parte de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 o R_7 , que pueden ser, aunque sin limitarse a los mismos, carboxilato, sulfonato o fosfato.

Según, por lo menos, algunas formas de realización de la tecnología descrita en el presente documento, por lo menos una parte de los hidrófobos de la molécula de GQ, preferentemente por lo menos una parte de los hidrófobos de R_1 - R_6 de la fórmula anterior, derivan de un ácido carboxílico. Según, por lo menos, una forma de realización preferida, por lo menos uno de entre R_1 o R_6 deriva de un ácido carboxílico. Los ácidos carboxílicos adecuados para su utilización en la presente tecnología tienen preferentemente de 13 a 40 átomos de carbono, y más preferentemente de 16 a 22 átomos de carbono.

Según, por lo menos, una forma de realización preferida, el ácido carboxílico deriva de un ácido graso, tal como un aceite animal o vegetal. Generalmente, los ácidos carboxílicos derivados de ácidos grasos contienen de 8 a 24 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos (y sus derivados, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, ésteres, carboxamidas, carboxamidinas, anhídridos, cloruros de acilo y nitrilos) también pueden proceder de otras fuentes. Los ácidos carboxílicos procedentes de otras fuentes ofrecen una variedad más amplia de estructuras que los que se encuentran en los ácidos grasos habituales (en su mayoría con cadenas lineales), tales como compuestos cíclicos, aromáticos y polifuncionales. Los ácidos carboxílicos no derivados de ácidos grasos se pueden utilizar en la

presente tecnología cuando sus características estructurales proporcionan propiedades útiles a las composiciones viscoelásticas.

Preferentemente, por lo menos un hidrófobo está unido covalentemente a un sustituyente en el átomo de nitrógeno catiónico a través de un grupo funcional éster, carboxamida o carboxamidina. Los hidrófobos también pueden estar unidos a los fragmentos conectores de las moléculas de GQ a través de grupos funcionales éster, carboxamida o carboxamidina. Sin limitarse a ninguna teoría particular, se cree que los tensioactivos en los que los hidrófobos están unidos a través de estos grupos funcionales se biodegradan con mayor facilidad que aquellos en los que los hidrófobos están unidos como grupos funcionales hidrocarbilo.

Un método de fácil acceso para la preparación de GQ consiste en llevar a cabo reacciones de sustitución entre m moles de un sustrato y $2m$ moles de una amina terciaria (con una funcionalidad teórica de 1), donde "m" es un número utilizado para ilustrar la relación de moles de sustrato con respecto a moles de amina terciaria, y donde el sustrato tiene $2m$ equivalentes de grupos funcionales (grupos salientes) que se pueden convertir en nucleófilos en las reacciones de sustitución. La funcionalidad teórica neta del producto es cero, ya que los $2m$ moles de aminas terciarias reaccionan en los $2m$ equivalentes de sitios con grupos salientes. La formación de un cuarto enlace con el nitrógeno de la amina cuaterniza la amina terciaria, generando de este modo un sitio catiónico.

Cualquier molécula que tenga dos grupos salientes adecuados puede servir como sustrato para formar el fragmento conector en una molécula de GQ. Son sustratos preferidos aquellos en los que el conector derivado del sustrato separa los dos átomos de nitrógeno catiónicos en una distancia comprendida entre 2 y 12 átomos. Los sustratos adecuados pueden contener otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, siempre y cuando no bloqueen la reacción entre la amina y el sustrato. Los grupos funcionales también se pueden unir al fragmento conector mediante reacciones químicas adicionales posteriores a las reacciones de cuaternización.

La figura 2 ilustra un método de este tipo. En la figura 2, la molécula sustrato tiene dos grupos salientes, X e Y, y proporciona dos sitios que pueden reaccionar con dos moléculas de amina. Como nucleófilos en la reacción de sustitución, X o Y, o ambos, se pueden convertir en Anión₁ (A₁) o Anión₂ (A₂) para la molécula de GQ resultante, aunque no necesariamente. Los propios X e Y pueden reaccionar adicionalmente tras las reacciones de sustitución iniciales. Por ejemplo, un nucleófilo alcóxido se puede convertir en un anión carboxilato por reacción con un anhídrido ácido. La figura 2 también ilustra que el hecho de que el GQ resultante se puede modificar mediante una reacción posterior con [Z], que contiene un grupo funcional Z que puede estar enlazado al GQ para obtener el GQ modificado.

Entre los ejemplos de sustratos fácilmente accesibles que pueden formar los fragmentos conectores mediante reacciones de sustitución se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos:

- hidrocarburos de dihaloalquilo (cíclicos o acíclicos, alifáticos o aromáticos) que contienen de 2 a 18 átomos de carbono en los que los dos átomos de halógeno están unidos a átomos de carbono primarios o secundarios saturados diferentes;
- hidrocarburos de dihaloalquilo sustituidos (cíclicos o acíclicos, alifáticos o aromáticos) que contienen de 2 a 18 átomos de carbono en los que los dos átomos de halógeno están unidos a átomos de carbono primarios o secundarios saturados diferentes, y en los que el hidrocarburo se sustituye adicionalmente con hidroxilo (-OH); o alcoxi y ariloxi (-OR, donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono), siempre y cuando los sustituyentes adicionales no estén unidos a uno de los átomos de carbono unidos a halógeno;
- ésteres de ácido disulfónico de dioles primarios, dioles secundarios o una combinación de los mismos;
- epihalohidrinatos, o
- éteres de bis-glicidilo.

No son necesarios disolventes para preparar las composiciones GQ aleatorias utilizadas en la tecnología descrita en el presente documento. Sin embargo, las composiciones GQ aleatorias se preparan preferentemente en disolventes para facilitar su elaboración y manipulación. Entre los ejemplos de disolventes que se pueden utilizar se incluyen, por ejemplo, el metanol, el etanol, el 2-propanol, el 1-propanol, la 2-butanona, la acetona, los éteres de glicol y el agua. En general, los disolventes orgánicos con una solubilidad por lo menos parcial en agua resultan adecuados, siempre y cuando no interfieran en las reacciones químicas involucradas en la preparación de los bis-quats o GQ. Muchos de los bis-quats se solidifican cuando se enfrían aproximadamente a temperatura ambiente, por lo que habitualmente se prefiere utilizar disolventes para facilitar su manejo.

Habitualmente, cuando se preparan GQ aleatorios, la amina (preferentemente una amidoamina terciaria) o mezcla de aminas se puede disolver en un disolvente compatible con agua. El agua se puede utilizar como codisolvente en cantidades comprendidas entre el 1% y el 99% en peso de la composición de disolventes.

A continuación, si se utiliza un sustrato de epihalohidrina, se puede añadir ácido lentamente a la solución en cantidad suficiente para reaccionar con la mitad de los equivalentes de amina terciaria. Una vez completada la neutralización parcial de la amina, se puede añadir lentamente el sustrato (por ejemplo, epiclorhidrina) a la solución, por lo general durante un periodo comprendido entre 15 minutos y 2 horas. La temperatura durante la adición del sustrato está comprendida preferentemente entre 25°C y 100°C, y más preferentemente entre 40°C y 70°C. La carga total de sustrato está comprendida preferentemente entre 0,5 y 0,6 moles por mol de amina terciaria. Preferentemente, se aplica un ligero exceso de sustrato, por ejemplo de 0,52 moles por mol de amina terciaria, a fin de alcanzar una cuaternización suficiente, de tal modo que en el producto final están presentes cantidades mínimas de amina libre y de sal de amina.

Tras cargar completamente el sustrato, el proceso se prosigue hasta que la reacción del sustrato se ha completado. El grado de completación de la reacción se puede determinar mediante valoración, por ejemplo por valoración de la cantidad de amina libre residual y sal de amina, y por valoración del contenido de haluro mediante métodos de nitrato de plata. Si es necesario, se añade una carga adicional de sustrato a fin de reducir la cantidad de amina libre y sal de amina hasta un valor aceptablemente bajo. Dicho valor aceptablemente bajo es preferentemente tal que, por lo menos, un 90% de los equivalentes totales de amina terciaria cargada inicialmente se han convertido en compuestos de amonio cuaternario (conversión del 90% de los moles). Una vez completada la reacción, se ajustan las propiedades tales como la concentración de los activos y el pH (si se desea) mediante la adición de disolventes adicionales (para los activos) y ácidos o bases (para ajustar el pH).

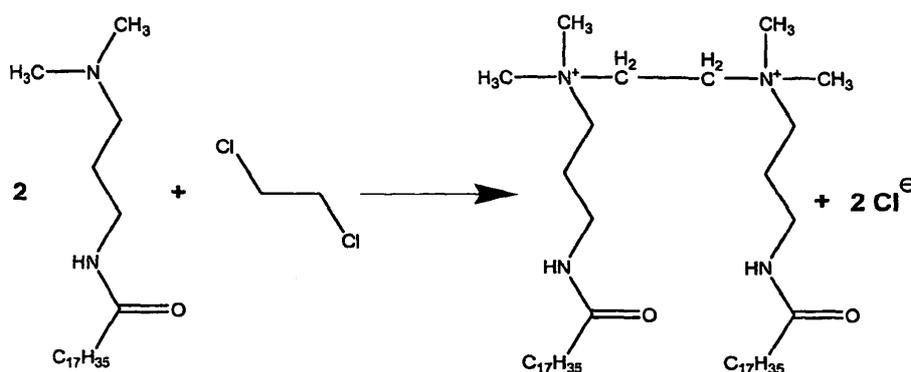
Algunos bis-quats se pueden utilizar como principios activos en composiciones gelificantes. La adición de composiciones gelificantes sólidas sin diluir al agua a menudo provoca que los sólidos queden recubiertos con el gel y que la disolución sea difícil y pueda requerir un calentamiento, un mezclado y un tiempo adicionales. Resulta preferida la formulación de los bis-quats o GQ con disolventes orgánicos o mezclas de disolventes orgánicos y agua, dado que dicha formulación proporciona composiciones líquidas que se disuelven de manera eficiente cuando se añaden a una solución que se pretende gelificar o espesar. Cuando se desea emplear la mínima cantidad de disolventes orgánicos, como en los gelificantes sólidos con alto contenido en activos, se pueden aplicar técnicas mecánicas de disolución, tales como mezcladores de alto cizallamiento, para preparar soluciones gelificantes.

Los esquemas de reacción específicos siguientes muestran adicionalmente métodos para preparar compuestos bis-cuaternarios aleatorios.

Esquema de reacción 1:

En este esquema, el conector deriva de 1,2-dicloroetano. La amina terciaria es la estearamidopropildimetilamina (SAPDMA) derivada del ácido esteárico y la 3-dimetilaminopropil-1-amina. Los átomos de cloro son nucleófilos que se convierten en contraiones negativos (cloruro) que mantienen una carga eléctrica neta igual a cero (equilibrio de carga). El producto es un quat dimérico de estearamidopropilo.

ESQUEMA 1



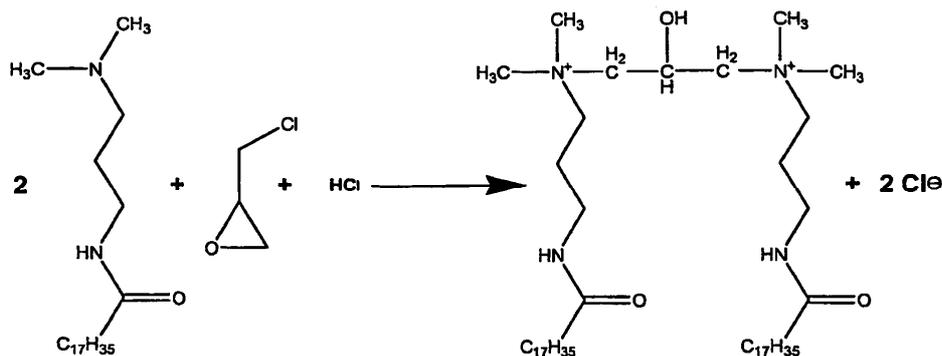
Una práctica habitual en la bibliografía que se ocupa de los tensioactivos diméricos es la utilización de una notación condensada para describir tanto el hidrófobo como el conector (también denominado "separador"). En general, la notación utilizada es m-n-m, donde m es la longitud de la cadena de carbonos hidrófoba de la alquilamina y n es el número de átomos de carbono del conector. En la presente descripción se utilizan modificaciones de esta notación para describir los quats policatiónicos. Se necesita alguna designación para indicar que los hidrófobos de los bis-quats del esquema 1 no son de alquilaminas, sino de amidopropildimetilaminas (APDMA). En adelante, la notación utilizada para este tipo de GQ es 18APDMA-2-18APDMA. Este ejemplo de notación especifica que los dos hidrófobos tienen 18 átomos de carbono que forman parte de una amidopropildimetilamina, y que el conector es una cadena de 2 átomos de carbono (etileno).

Esquema de reacción 2:

En este esquema, la epichelhidrina se utiliza para formar el conector. Un mol de ácido, el ácido clorhídrico, reacciona con un mol de amina terciaria. La epichelhidrina reacciona con el clorhidrato de amina (a través del grupo funcional oxirano) y la amina terciaria libre (a través del grupo clorometilo) para formar el GQ. En este caso, el GQ se puede representar mediante la notación 18APDMA-3(OH)-18APDMA. En este caso, el conector tiene 3 átomos de carbono, pero también incluye un grupo hidroxilo, que se indica mediante (OH). Al igual que en el esquema 1, los contraiones negativos son iones cloruro.

5

10 ESQUEMA 2



Esquema de reacción 3:

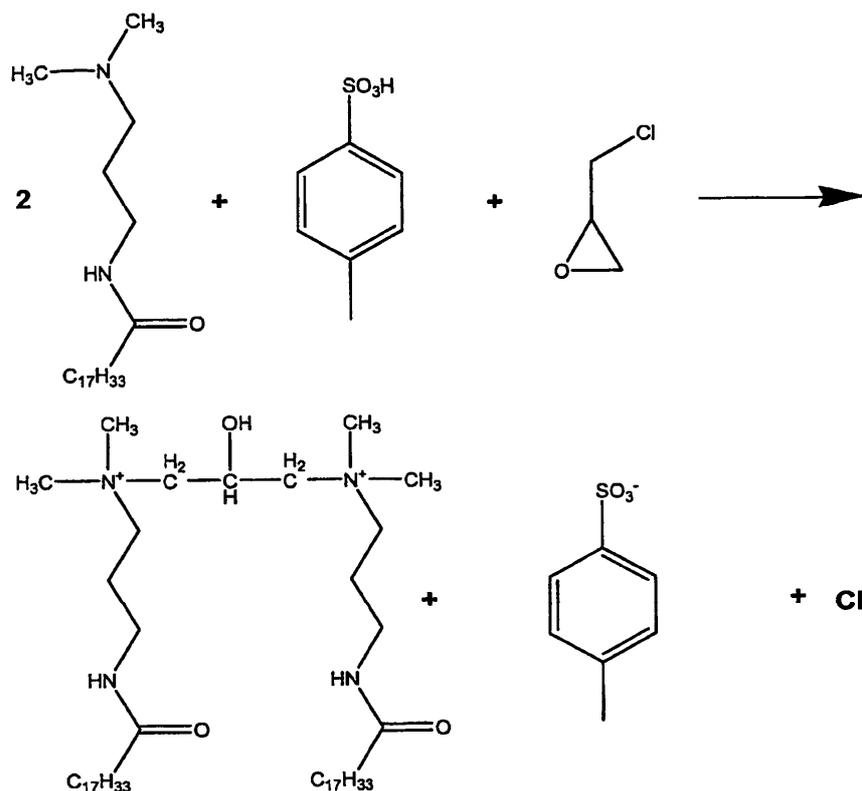
15

Al igual que en el esquema de reacción 2, este esquema utiliza dos moles de amina terciarias con un mol de ácido, y el conector deriva de la epichelhidrina. Sin embargo, en este esquema de reacción, el ácido es ácido para-toluensulfónico (PTSA). El resultado de esta característica del esquema de reacción 3 es que la mitad de los contraiones negativos para este GQ son aniones toluensulfonato, mientras que la otra mitad necesaria para alcanzar el equilibrio de carga son aniones cloruro. a veces los contraiones orgánicos de sulfonato, particularmente los aromáticos, resultan deseables porque proporcionan propiedades útiles a las composiciones utilizadas en la presente tecnología, por ejemplo, potencian la formación de vesículas.

20

ESQUEMA 3

25

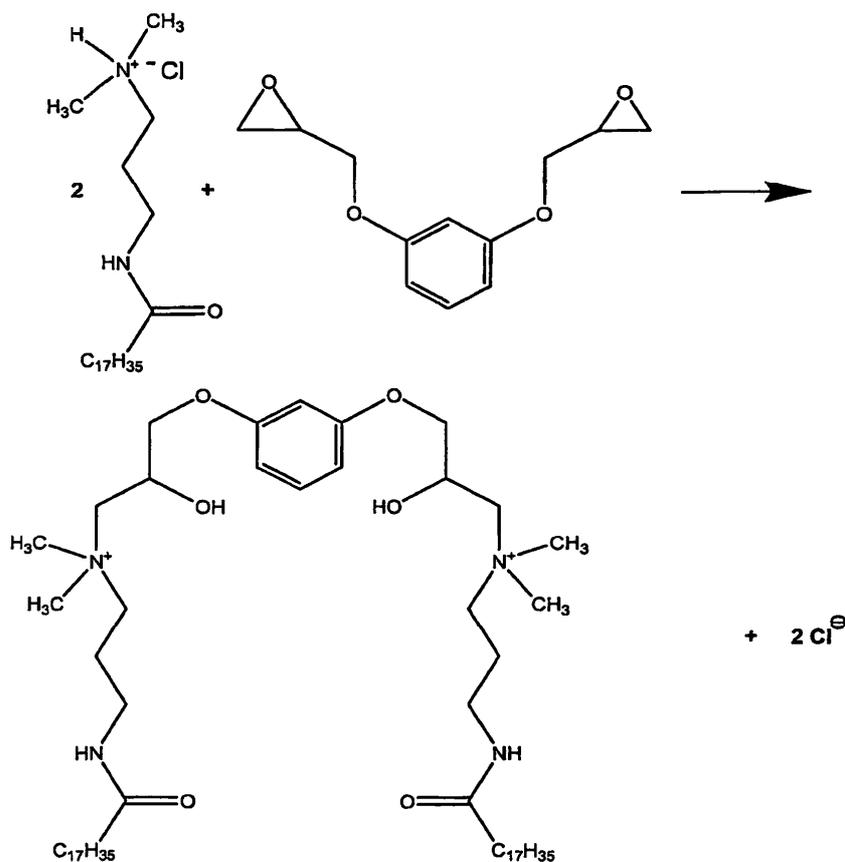


La notación para este GQ también difiere de la del esquema de reacción 2, ya que en este caso el hidrófobo es oleilo en lugar de estearilo ($C_{17}H_{33}$ en lugar de $C_{17}H_{35}$). La presencia de dobles enlaces en los ácidos grasos y sus derivados se indica habitualmente mediante el número de átomos de carbono en el ácido graso seguido de dos puntos y el número de dobles enlaces presentes en la molécula. Así, el ácido oleico se puede indicar mediante la notación 18:1. Al aplicar este sistema a la notación de los GQ descrita anteriormente, el GQ del esquema 3 se convierte en 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA. Los contraiones del GQ no se especifican en la notación abreviada.

Esquema de reacción 4:

Este esquema de reacción utiliza un compuesto de diglicidilo para formar el conector.

ESQUEMA 4

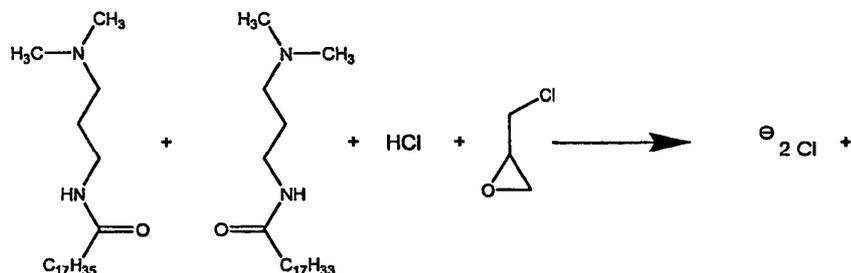


En este esquema, el compuesto de diglicidilo es diglicidil éter de resorcinol (RDGE). Para las reacciones de aminas con conectores diglicidilo, en primer lugar se neutralizan completamente las aminas con un ácido (generalmente ácido clorhídrico, PTSA o xileno sulfónico). A continuación, la sal de amina reacciona con los grupos funcionales oxirano del compuesto de diglicidilo para formar el GQ. Cuando se utiliza la notación abreviada para los GQ a partir de compuestos de diglicidilo, se utiliza una abreviatura para el compuesto de diglicidilo, esto es, 18APDMA-RDGE-18APDMA para este GQ (en este caso no se indican los dos hidroxilos).

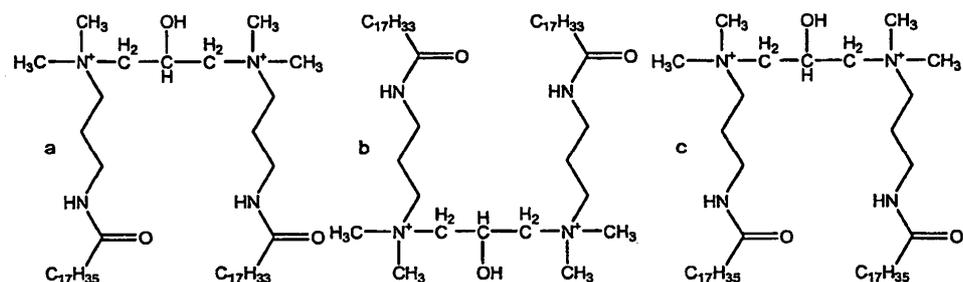
Debe apreciarse que este esquema se puede utilizar para obtener compuestos sin haluros mediante la utilización de ácido sulfónico para neutralizar las aminas. También se pueden utilizar otros diglicidil éteres (DGE), como DGE de trietilenglicol, DGE de butanodiol y DGE de bisfenol.

Esquema de reacción 5:

ESQUEMA 5



5



$$a + b + c = 1 \text{ mol}$$

- 10 El esquema de reacción 5 utiliza una mezcla de diferentes amidoaminas para obtener una mezcla aleatoria de GQ. En este caso, se utilizan dos tipos diferentes de amidoaminas (estearilo = 18 y oleilo = 18:1) en cantidades equimolares. Cuando se utiliza una mezcla de aminas, la composición del producto es una mezcla estadística determinada por las reactividades y concentraciones relativas de las diferentes aminas. Se puede utilizar cualquier número de amidoaminas diferentes, siempre y cuando el número total de moles de amina terciaria sean suficientes para reaccionar con 1 mol del sustrato (en este esquema, la epiclorhidrina).
- 15

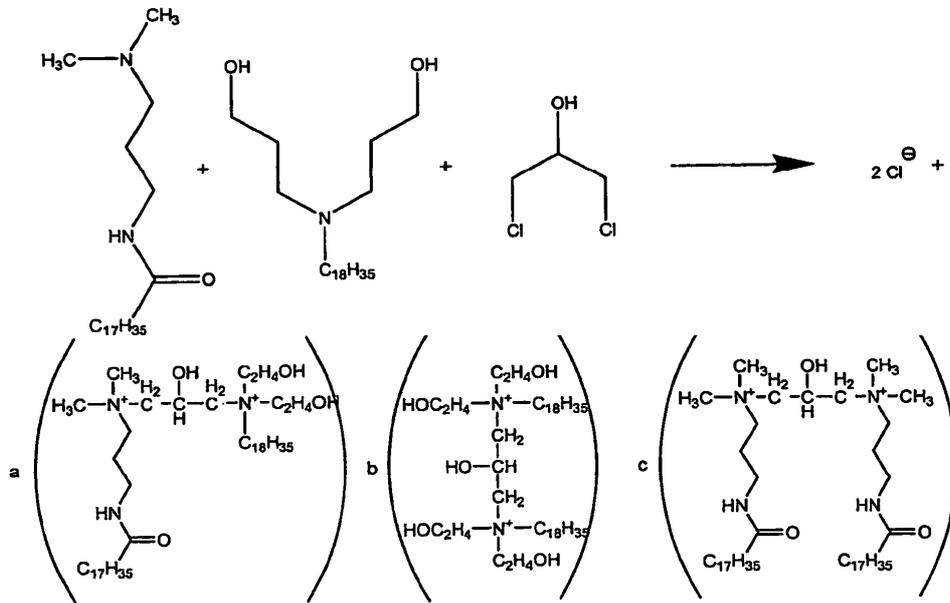
La mezcla de productos de este ejemplo contiene 18APDMA-3(OH)-18APDMA, 18:1APDMA-3(OH)-18APDMA y 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA.

20 Esquema de reacción 6:

- En este esquema se utiliza una amidoamina (estearamidopropildimetilamina) con una bis-hidroxietil-alquilamina para obtener una composición de GQ con 1,3-dicloro-2-propanol como sustrato para proporcionar el conector al GQ. Tal como se ha mencionado anteriormente, cuando se utiliza una mezcla de aminas, la composición del producto es una mezcla estadística determinada por las reactividades y concentraciones relativas de las diferentes aminas, lo que se denomina composición de GQ aleatoria en la presente tecnología. Se puede utilizar cualquier número de amidoaminas y alquilaminas diferentes, siempre y cuando los moles totales de amina terciaria sean suficientes para reaccionar con 1 mol del sustrato.
- 25

- 30 En este caso, el conector (2-hidroxipropilo) es el mismo que el derivado de la utilización de epiclorhidrina como sustrato. En cuanto a la notación abreviada, el grupo hidroxietilo se abrevia como HE con un subíndice 2, ya que hay dos de ellos. Esta mezcla se compone de 18APDMA-3(OH)-18HE₂, 18HE₂-3(OH)-18HE₂ y 18APDMA-3(OH)-18APDMA.

ESQUEMA 6



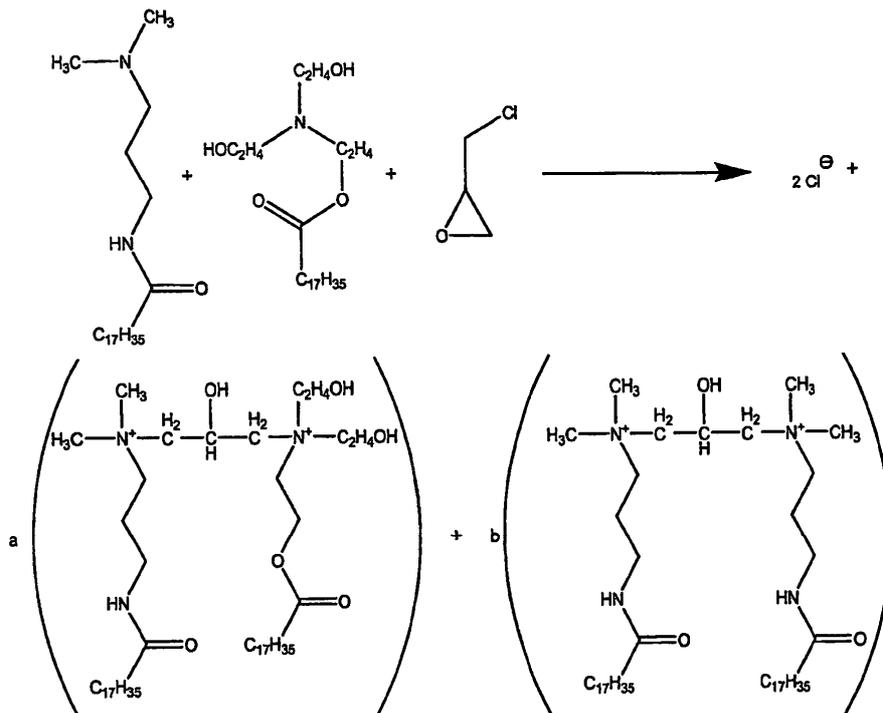
5

$a + b + c = 1 \text{ mol}$

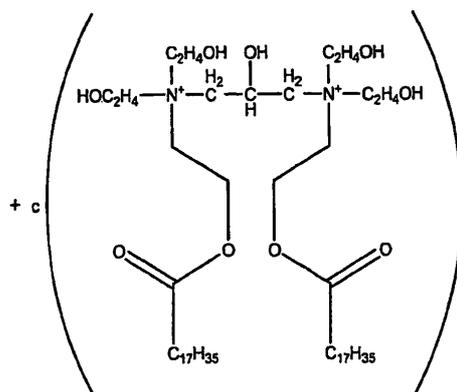
Esquema de reacción 7:

- 10 Este esquema de reacción muestra un método para preparar una composición GQ aleatoria a partir de una amidoamina (estearamidopropildimetilamina) y una amina de éster utilizando epiclorhidrina como sustrato. La notación abreviada para indicar una amina de éster es EA, con un subíndice que indica el número de sustituyentes hidrófobos en el nitrógeno que tienen enlaces éster. Así, 18EA₁-3(OH)-18EA₁ es el tercer GQ que se indica en el esquema de reacción 7 y en el que los dos nitrógenos cuaternarios tienen sustituyentes hidrófobos con enlaces éster.
- 15

ESQUEMA 7



20

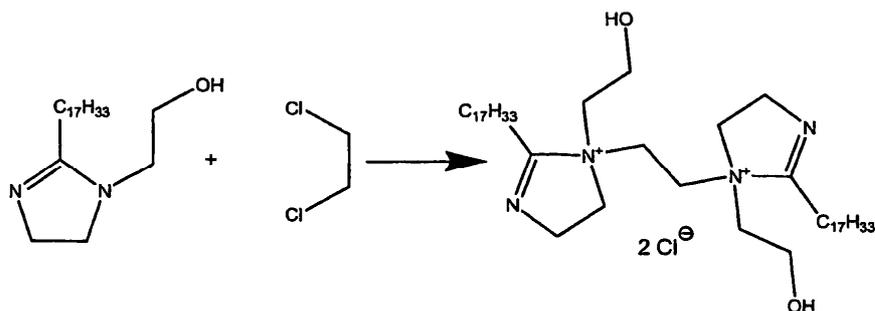


$a + b + c = 1 \text{ mol}$

5 Esquema de reacción 8:

Tal como se muestra en el esquema de reacción 8, se prepara una composición de GQ a partir del sustrato 1,2-dicloroetano y una carboxamidina, la 1-hidroxi-etil-2-heptadecenil-2-imidazolina.

10 ESQUEMA 8



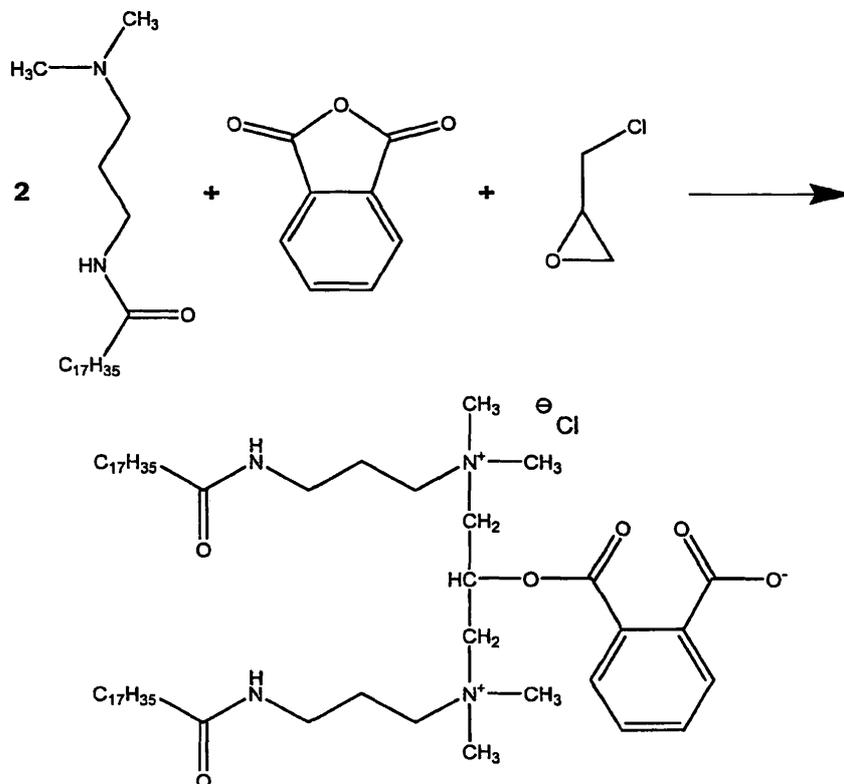
Esquema de reacción 9:

15 En este esquema, se utiliza un ácido carboxílico no derivado de ácido graso para preparar una composición de GQ. Al igual que en el esquema de reacción 2, se proporcionan dos moles de una amidopropildimetilamina derivada de ácido graso como amina terciaria y el conector es un derivado de la epiclohidrina. Sin embargo, este bis-quat no se prepara utilizando HCl, sino un derivado de ácido dicarboxílico, el anhídrido o-ftálico. En este caso, los nucleófilos de la epiclohidrina se pueden considerar formalmente como un equivalente de cloruro y un equivalente de anión alcóxido (derivado de la apertura del anillo de oxirano). El anión alcóxido queda "atrapado" por la reacción posterior con anhídrido orto-ftálico, formándose el semiéster de ftalato. El anión carboxilato que se forma también durante este proceso proporciona un equivalente de contraiones de carga negativa que compensan los nitrógenos cationicos. El equivalente adicional de contraiones procede del equivalente de cloruro. Los compuestos de este tipo, en los que por lo menos una parte del contraión también está enlazado covalentemente a la molécula cationica, proporcionan algunos efectos de comportamiento deseables en sus composiciones, tal como una mayor solubilidad en agua o mejores propiedades viscoelásticas, gelificantes, espesantes o de reducción de la resistencia al avance.

20

25

ESQUEMA 9



5

Bis-quats asimétricos o estructuralmente definidos

10

Según, por lo menos, algunas formas de realización, la tecnología descrita en el presente documento proporciona bis-quats estructuralmente definidos que pueden ser, por ejemplo, GQ asimétricos o bis-quats asimétricos no diméricos.

15

Tal como se utiliza en el presente documento, una composición bis-quaternaria se describe como "estructuralmente definida" si la distribución de los componentes simétricos en la composición policatiónica es diferente de la distribución que se obtendría mediante el proceso aleatorio tal como se ha descrito anteriormente. Tal como se utiliza en el presente documento, la "distribución de los componentes simétricos" se refiere a los emparejamientos entre $NR_1R_2R_3$ y $NR_4R_5R_6$.

20

Los bis-quats estructuralmente definidos se pueden formar a través de lo que se puede denominar un proceso por etapas. Entre los puntos importantes del proceso por etapas se incluye el hecho de que se utilizan, por lo menos, dos tipos diferentes de aminas con una funcionalidad teórica de 1 para proporcionar dos equivalentes de aminas que pueden reaccionar con un mol de un sustrato teórico con una funcionalidad teórica de 2, y también que las reacciones químicas que forman los bis-quats se llevan a cabo de tal modo que se establece la asimetría o un grado elevado de definición estructural en las moléculas de producto. La figura 3 ilustra esquemáticamente una disposición asimétrica de este tipo.

25

30

Cada uno de los fragmentos catiónicos mostrados en la figura 3 puede obtenerse a partir de una mezcla de diferentes aminas. En consecuencia, se pueden utilizar dos mezclas de diferentes aminas para cada uno de los fragmentos catiónicos. Según, por lo menos, una forma de realización de la presente tecnología, las composiciones de las dos mezclas tienen que ser diferentes (diferentes en su composición química, en las concentraciones de los componentes análogos, o ambas cosas).

35

Cuando las mezclas de aminas proceden de aceites de origen natural (vegetales o animales), muchos de los componentes de ácido graso son idénticos (aunque pueden estar presentes en diferentes cantidades). Si las dos mezclas de aminas utilizadas para los fragmentos catiónicos 1 y 2 de la figura 3 se diferencian únicamente en el origen de sus hidrófobos derivados de ácidos grasos, es probable que un proceso por etapas para preparar quats policatiónicos producirá algunos componentes policatiónicos no asimétricos. Sin embargo, la distribución de los distintos ácidos grasos es relativamente única para cada origen. Por ejemplo, los ácidos grasos derivados del aceite de soja suelen contener unos 7 ácidos grasos diferentes. Los ácidos grasos del aceite de maíz suelen contener unos 5 ácidos grasos diferentes que se encuentran igualmente entre los ácidos grasos de la soja, aunque en diferentes

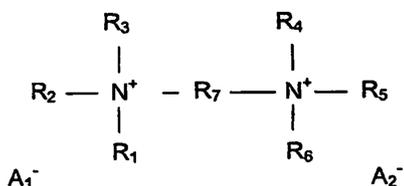
proporciones. Así, si el fragmento catiónico 1 deriva de la soja y el fragmento catiónico 2 deriva del maíz, la composición bis-quat de ambos contendrá componentes simétricos. Sin embargo, las proporciones de componentes bis-quat simétricos y asimétricos formados por el proceso por etapas son diferentes de las proporciones que se obtienen cuando no se utiliza el proceso por etapas. Cuando las aminas se mezclan antes de la cuaternización, en un proceso como el descrito anteriormente para obtener una composición GQ aleatoria, se obtiene una mezcla estadística determinada por las reactividades y concentraciones relativas de las diferentes aminas.

El experto en la materia apreciará también que, aunque una reacción puede ser significativamente selectiva para un determinado grupo saliente con respecto a otro, no es necesario que sea 100% selectiva a efectos de la presente tecnología. Por lo tanto, aun cuando las mezclas de aminas utilizadas en el proceso por etapas no tienen componentes comunes, es posible que se formen ciertas cantidades de compuestos policatiónicos simétricos. Por lo tanto, a efectos de la tecnología descrita en el presente documento, una composición bis-catiónica se describe como estructuralmente definida si la distribución de los componentes simétricos en la composición policatiónica es diferente de la distribución que se obtendría por un proceso aleatorio.

Preferentemente, las dos mezclas de aminas se seleccionan de tal modo que presenten características significativamente distintivas, tal como aminas alcoxiladas con aminas dimetil sustituidas, o que los hidrófobos derivados de ácidos grasos presenten características distintivas, tal como el grado de saturación y la cantidad de cadenas de carbono con una longitud de 18 o mayor. El proceso por etapas puede aumentar la cantidad de quats policatiónicos asimétricos en comparación con la que se obtendría por el proceso aleatorio como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con la tecnología descrita en el presente documento, la definición estructural de las composiciones policatiónicas se suele poner de manifiesto a través de su efecto sobre las propiedades físicas de las composiciones viscoelásticas, tales como la tendencia a la cristalización, el punto de fusión, la solubilidad en agua y otros disolventes, y en las propiedades reológicas que presentan sus soluciones. Normalmente, algunas o todas las propiedades de una composición policatiónica estructuralmente definida son diferentes de una composición policatiónica estructuralmente no definida preparada a partir de los mismos componentes a través de un proceso aleatorio.

De forma similar a la de una molécula de bis-quat en una composición aleatoria, la estructura de las moléculas de bis-quat asimétricas en una o más composiciones de bis-quat estructuralmente definidas utilizadas en la tecnología descrita en el presente documento está representada por la siguiente fórmula general:



en la que R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan independientemente entre (a) grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, o (b) grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, R₂ y R₃ son miembros de un anillo heterocíclico, preferentemente un anillo heterocíclico que contiene 5 o 6 átomos de carbono. En estas formas de realización, R₄ y R₅ son miembros de un anillo heterocíclico diferente o se seleccionan independientemente entre el grupo (a), tal como se ha definido anteriormente, o el grupo (b), tal como se ha definido anteriormente. Cuando R₄ y R₅ son miembros de un anillo heterocíclico diferente, dicho anillo contiene preferentemente 5 ó 6 átomos de carbono.

R₁ y R₆ se seleccionan independientemente entre (c) grupos hidrocarbilo que presentan de 13 a 40 átomos de carbono o grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 13 a 40 átomos de carbono, en los que los grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos del grupo (c) comprenden carboxamidas, carboximidias, policarboxamidas, policarboximidias, carboximidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos o combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización preferidas, por lo menos uno de entre R₁ o R₆ puede comprender además un anillo de ciclohidrocarbilo o heterocíclico. En algunas formas de realización preferidas, por lo menos uno de entre R₁ o R₆ deriva de un ácido carboxílico que tiene de 13 a 40 átomos de carbono y más preferentemente de 16 a 22 átomos de carbono. En algunas formas de realización particularmente preferidas, el ácido carboxílico deriva de un aceite animal o vegetal.

Además, en las formas de realización de moléculas de bis-quat asimétricas, por lo menos uno de entre R₁, R₂ o R₃ es diferente de R₄, R₅ y R₆.

Los grupos hidrocarbilo de los grupos (a), (b) y (c) se pueden disponer en cualquier combinación química

racional, incluidas disposiciones alifáticas, aromáticas, acíclicas o cíclicas.

5 En las formas de realización de la presente tecnología en las que cualquiera de entre R_2 a R_5 se seleccionan entre el grupo (b), los grupos hidrocarbilo sustituidos del grupo (b) presentan uno o más sustituyentes seleccionados entre hidroxilo (-OH), alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, sulfonato, fosfinato, fosfito, fosfato, fosfonato y combinaciones de los mismos. En algunas de dichas formas de realización, los sustituyentes alcoxi o ariloxi presentan la fórmula general -OR, en la que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10 En la fórmula expuesta anteriormente para una estructura general de una molécula de bis-quat asimétrica según la presente tecnología, R_7 se selecciona entre el grupo formado por grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono. Por ejemplo, en algunas formas de realización de la presente tecnología, R_7 comprende grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. En las formas de realización preferidas de este tipo, R_7 tiene una configuración lineal. A título de ejemplo alternativo, en algunas formas de realización de la presente tecnología R_7 comprende grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 9 a 21 átomos de carbono. En las formas de realización preferidas de este tipo, R_7 tiene una configuración que comprende una estructura de anillo. En otra realización preferida, R_7 comprende uno o más anillos aromáticos sustituidos.

15 El grupo hidrocarbilo sustituido de R_7 presenta uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo formado por hidroxilo, alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato o combinaciones de los mismos; En algunas de dichas formas de realización, los sustituyentes alcoxi o ariloxi presentan la fórmula general -OR, en la que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

20 Existen diversas características que pueden resultar preferidas para R_7 tal como se utiliza en la presente tecnología. Por ejemplo, por lo menos en algunas formas de realización particularmente preferidas, R_7 es hidrófilo. A título de ejemplo alternativo, en algunas formas de realización, R_7 es un grupo aromático sustituido. A título de ejemplo alternativo adicional, por lo menos en algunas formas de realización, R_7 es un grupo hidrocarbilo sustituido que no es un hidroxialquileo.

25 En diversas formas de realización de la presente tecnología, R_7 puede proceder de varias fuentes. Por ejemplo, en algunas formas de realización preferidas, R_7 deriva de un sustrato que incluye dos sitios reactivos con diferentes reactividades. A título de ejemplo alternativo, R_7 puede derivar de un éster de ácido disulfónico de un diol primario, un diol secundario, un derivado de los mismos o una combinación de los mismos. A título de ejemplo alternativo, R_7 puede derivar de una epihalohidrina. Además, R_7 puede derivar de un éter de bis-glicidilo. Por lo menos en algunas formas de realización, R_7 puede derivar de un hidrocarburo de dihaloalquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono en el que los dos átomos de halógeno están unidos a átomos de carbono primarios o secundarios saturados diferentes y en el que los dos átomos de halógeno tienen diferentes reactividades. En algunas de estas formas de realización, los dos átomos de halógeno son diferentes. En algunas formas de realización, el hidrocarburo de dihaloalquilo se puede sustituir por uno o más sustituyentes adicionales hidroxilo, alcoxi o ariloxi, y dichos sustituyentes adicionales no están unidos a ninguno de los átomos de carbono unidos a halógeno. Además, el hidrocarburo de dihaloalquilo puede tener un grupo bromoalquilo primario y un grupo cloroalquilo secundario.

Los grupos aniónicos A_1 y A_2 de la fórmula anterior se seleccionan independientemente y pueden ser:

- 45 1) iones inorgánicos cargados negativamente;
- 2) moléculas orgánicas con un grupo o grupos funcionales cargados negativamente, que pueden ser, sin limitarse a los mismos, carboxilato, sulfonato o fosfato; o
- 50 3) un grupo o grupos funcionales cargados negativamente que forman parte de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 o R_7 , que pueden ser, aunque sin limitarse a los mismos, carboxilato, sulfonato o fosfato.

55 Cuando existen una o más cadenas de carbono hidrófobas unidas a cada átomo de nitrógeno cuaternario en la fórmula anterior, el bis-quat es un quat dimérico (GQ). Cuando sólo hay una cadena hidrófoba para dos átomos de nitrógeno cuaternario, se trata de un bis-quat no dimérico. Sorprendentemente, se ha descubierto que los bis-quats no diméricos que tienen un hidrófobo en un átomo de nitrógeno cuaternario y ningún hidrófobo en el otro átomo de nitrógeno cuaternario presentan ciertas propiedades especialmente útiles e inesperadas. Por ejemplo, tienen la capacidad de formar geles viscoelásticos en un amplio rango de concentraciones salinas (por ejemplo de entre el 5% en peso y el 75% en peso de sales). Las soluciones salinas (salmueras) con una concentración de sales superior al 20% en peso tienen una densidad significativamente más elevada que el agua y se utilizan en los líquidos de servicio de perforaciones de pozo por las ventajas que les confieren dicha mayor densidad o la concentración salina.

60 Algunas composiciones y técnicas de formulación de soluciones de salmuera desprovistas de sólidos para su utilización en líquidos de servicio de perforaciones de pozo se describen en Completion and Workover Fluids, de Kenneth L. Bridges, SPE Monograph, volumen 19 (Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas, US, 2000). Dichas soluciones de salmuera se pueden formular en una amplia gama de densidades, de 1,16 a 2,70 kilogramos

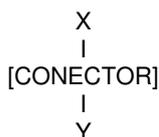
por litro (de 9,7 a 22,5 libras por galón), para su utilización en líquidos de terminación acuosos, en los que resulta ventajosa su mayor densidad con respecto al agua. Por ejemplo, en el proceso de terminación del pozo, se lleva a cabo una transición desde un proceso de perforación o estimulación mientras se prepara el pozo para extraer hidrocarburos. El líquido de terminación sirve para controlar las presiones en la formación y también puede proporcionar protección frente a daños o eliminarlos por completo.

Los ejemplos de soluciones de salmuera que pueden ser adecuadas para su utilización en la presente tecnología pueden contener un solo tipo de sal o combinaciones o mezclas de sales. Por ejemplo, algunas soluciones de salmuera contienen agua y hasta un 25% o 26% en peso de cloruro de sodio, hasta un 24% en peso de cloruro de potasio, hasta un 47% en peso de bromuro de sodio, hasta un 40% en peso de cloruro de calcio o hasta un 66% en peso de bromuro de calcio. Otros ejemplos de soluciones de salmuera contienen combinaciones o mezclas de dos o más sales. Las soluciones de salmuera que contienen bromuro de cinc, por ejemplo, también contienen preferentemente, por lo menos, una o dos sales más, tales como bromuro de calcio y/o cloruro de calcio. Un ejemplo de salmuera que contiene bromuro de cinc para su utilización en un líquido de terminación es una composición que contiene un 52,8% en peso de bromuro de cinc ($ZnBr_2$), un 22,8% de bromuro de calcio ($CaBr_2$) y un 24,4% de agua, teniendo la solución resultante una densidad de 2,30 kg por litro (19,2 libras por galón) a 60°C.

El espesamiento o la gelificación de las soluciones de salmuera pueden proporcionar ventajas adicionales, tales como la reducción de las fugas de líquido hacia la formación y menores daños a la misma. Las formas de realización particularmente preferidas de bis-quats no diméricos pueden espesar las soluciones de salmuera y formar geles viscoelásticos en cantidades comprendidas entre un 3% en peso y un 10% en peso de bis-quat con respecto al peso de la composición.

En la presente tecnología, la definición estructural se puede establecer mediante un proceso por etapas en el que, en la primera etapa, se hace reaccionar selectivamente un equivalente de una amina terciaria (o una mezcla de aminas terciarias) en un sitio reactivo del sustrato. Esto genera un compuesto de amonio cuaternario catiónico intermedio en el que el átomo de nitrógeno cuaternario tiene un sustituyente que presenta un nucleófilo, de modo que a continuación se puede llevar a cabo una reacción de sustitución con un segundo equivalente de una amina terciaria diferente (o una mezcla de aminas terciarias diferente). Al término de la segunda etapa, la composición contiene bis-quats que están estructuralmente definidos en el sentido de que cada molécula, por lo menos la mayoría de ellas, contiene un átomo de nitrógeno catiónico derivado de la primera etapa (primer equivalente de la amina o aminas terciarias) y un átomo de nitrógeno catiónico derivado de la segunda etapa (segundo equivalente de la amina o aminas terciarias). Para llevar a cabo este proceso por etapas, es necesario alcanzar una selectividad significativa entre las reacciones con los dos grupos salientes del sustrato.

El sustrato que proporciona el fragmento conector del compuesto de amonio bis-cuaternario asimétrico se puede designar mediante la siguiente estructura:



X e Y representan átomos o grupos funcionales de átomos unidos a los átomos de carbono reactivos del sustrato. Los átomos de carbono son reactivos en el sentido de que X e Y son nucleófilos adecuados en las reacciones de sustitución con aminas terciarias. Además, los sitios reactivos del sustrato son reactivos en diferentes grados en condiciones adecuadas, de modo que puede tener lugar una reacción de sustitución en un sitio mientras los demás sitios reactivos permanecen esencialmente intactos.

Por ejemplo, X e Y pueden ser pares distintos de átomos de halógeno, especialmente cloro y bromo, o cloro y yodo. Generalmente, los grupos cloroalquilo son menos reactivos que los grupos bromoalquilo o yodoalquilo en las reacciones de sustitución cuando los grupos alquilo son los mismos. Controlando cuidadosamente las condiciones de reacción para minimizar la reacción en el sitio reactivo unido a un átomo de cloro, la reacción selectiva en un sitio reactivo unido a un átomo de bromo o de yodo se puede llevar a cabo en la primera etapa tal como se ha descrito anteriormente. En la segunda etapa, se puede hacer reaccionar amina adicional con el grupo cloroalquilo en condiciones suficientes para llevar a cabo dicha reacción, generando así los bis-quats estructuralmente definidos.

Hay otros factores que pueden mejorar la selectividad de la reacción entre los sitios reactivos del sustrato. Por ejemplo, en general un átomo de carbono primario es más susceptible a las reacciones de sustitución que un átomo de carbono secundario debido a los impedimentos estéricos. En general, un sitio reactivo de bromoalquilo primario es más reactivo que un grupo bromoalquilo secundario, que por lo general es más reactivo que un grupo cloroalquilo secundario (que es menos reactivo que un grupo cloroalquilo primario). Así, se puede hacer reaccionar un grupo bromoalquilo primario en presencia de un grupo cloroalquilo secundario con mayor selectividad que en presencia de un grupo cloroalquilo primario. Los factores adicionales que influyen en la reactividad de los sustratos en reacciones de sustitución se describen más a fondo en el capítulo 10 de la quinta edición de March's Advanced Organic

Chemistry, de Michael B. Smith y Jerry March (2001). En dicho capítulo, los grupos salientes se clasifican según su capacidad de convertirse en nucleófilos en las reacciones de sustitución en átomos de carbono saturados. A partir de dichas clasificaciones se pueden seleccionar pares adecuados de X e Y a fin de obtener una selectividad de reacción adecuada. Para obtener los bis-quats asimétricos descritos en el presente documento, resulta suficiente que los grupos X e Y estén unidos a sitios reactivos que se puedan hacer reaccionar en primer lugar mayoritariamente en un sitio seguido de una segunda reacción en el resto de los sitios.

Una categoría de sustratos preferidos en este proceso son las epihalohidrinatas. En una epihalohidrina, X e Y son un grupo clorometilo y un grupo funcional oxirano. Tal como se ilustra en la figura 4, se puede llevar a cabo una reacción significativamente selectiva con la funcionalidad de oxirano. En la figura 4, en primer lugar se neutraliza un primer equivalente de amina o aminas terciarias con un ácido para que únicamente estén presentes sales de hidrógeno de amonio terciario. A continuación, estas sales de amonio se hacen reaccionar con las epihalohidrinatas a través de la funcionalidad oxirano. Dado que prácticamente no hay presencia de amina libre, no tiene lugar ninguna o prácticamente ninguna reacción en el grupo funcional halometilo. Una vez completada la reacción entre el oxirano y las sales de amonio, el segundo equivalente de amina o aminas terciarias diferentes se hace reaccionar con la composición resultante de la primera etapa. En esta etapa, la amina libre reacciona con los grupos funcionales halometilo, estableciendo así la definición estructural descrita anteriormente.

En la figura 4, X puede ser un átomo de cloro, bromo o yodo. HA es un ácido neutralizante y A⁻ es la base conjugada del ácido. Entre los ejemplos no exhaustivos de ácidos adecuados se incluyen haluros de hidrógeno o sus soluciones acuosas; oxácidos inorgánicos, como el ácido nítrico; ácidos alquilsulfónicos, como el ácido metansulfónico y los ácidos alfa-olefinsulfónicos; ácidos alquilarylsulfónicos, como el ácido toluensulfónico, el ácido xilensulfónico y el ácido dodecibencensulfónico; y ácidos arilalquilsulfónicos.

Por ejemplo, para preparar un bis-quat asimétrico o estructuralmente definido utilizando una epihalohidrina como sustrato, la primera amina terciaria (o mezcla de aminas), preferentemente una amidoamina terciaria, se disuelve en primer lugar en un disolvente compatible con agua. El agua se utiliza como codisolvente en cantidades comprendidas entre el 1% y el 99% en peso de la composición de disolventes. A continuación, se puede añadir ácido lentamente a la solución en una cantidad suficiente para que reaccione con todas las primeras aminas terciarias. Una vez completada la neutralización de la amina, se puede añadir lentamente la epihalohidrina a la solución, habitualmente durante un periodo comprendido entre 15 minutos y 2 horas. Durante la adición de la epihalohidrina, la temperatura está comprendida preferentemente entre 25 y 100°C. La carga total de epihalohidrina está comprendida preferentemente entre 1,0 y 1,2 moles por mol de la primera amina terciaria. Preferentemente, se aplica un ligero exceso de epihalohidrina, por ejemplo de 1,03 moles por mol de primera amina terciaria, a fin de llevar a cabo una cuaternización más completa, de tal modo que en el producto final están presentes cantidades mínimas de amina libre y de sal de amina.

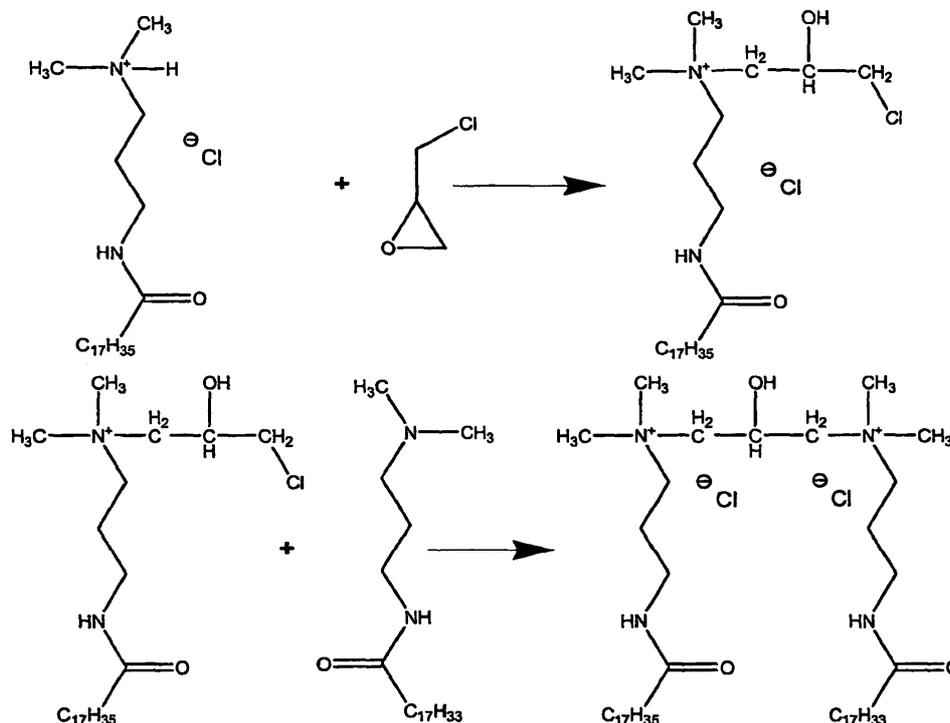
Tras completar la carga de epihalohidrina, el proceso puede proseguir hasta que se completa la reacción de la primera amina. El grado de completación de la reacción para la primera amina se puede determinar mediante métodos de valoración, por ejemplo por valoración de la cantidad de amina libre residual y sal de amina. Si es necesario, se añade una carga adicional de epihalohidrina a fin de reducir la cantidad de amina libre y sal de amina hasta un valor aceptable. Dicho valor aceptablemente bajo para la primera etapa es preferentemente tal que, por lo menos, un 90% de los equivalentes totales de amina cargada se han convertido en compuestos de amonio cuaternario (conversión del 90% de los moles). Una vez que la reacción de la primera amina resulta suficiente, se carga lentamente una segunda amina (preferentemente diferente de la primera) en la solución de la etapa 1, preferentemente durante un periodo comprendido entre 15 minutos y 4 horas. La cantidad de segunda amina cargada es un mol por mol de epihalohidrina. Durante la adición de la segunda amina, la temperatura está comprendida preferentemente entre 25°C y 100°C. De nuevo, el proceso se prosigue hasta que el grado de reacción, según se determina mediante valoración, es aceptable. Si es necesario, se puede cargar epihalohidrina adicional a fin de alcanzar un nivel aceptable de conversión del reactivo, tal como un mínimo del 90% de conversión molar en compuestos de amonio cuaternario. Una vez que el grado de conversión es aceptable, se pueden ajustar propiedades tales como la concentración de activos y el pH (si se desea) mediante la adición de disolventes adicionales (para los activos) y ácidos o bases (para ajustar el pH).

Los esquemas de reacción siguientes proporcionan ejemplos más concretos del proceso por etapas y las composiciones estructuralmente definidas.

Esquema de reacción 10:

El esquema de reacción 10 utiliza los mismos componentes y en la misma proporción que el esquema de reacción 5 descrito anteriormente. A diferencia del esquema de reacción 5, que da lugar a una mezcla estadística (es decir, una composición aleatoria GQ) determinada por las reactividades y concentraciones relativas de las diferentes aminas, el esquema de reacción 10 da lugar a una composición de GQ estructuralmente definida que contiene una cantidad mucho mayor del 18APDMA-3(OH)-18:1APDMA asimétrico, y mucho menor del 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA y el 18APDMA-3(OH)-18APDMA.

ESQUEMA 10



5

A menudo resulta preferida una composición estructuralmente definida de este tipo, ya que, mientras que el componente 18APDMA puede proporcionar una mayor viscoelasticidad y una viscosidad más elevada que el 18:1APDMA, el 18APDMA-3(OH)-18APDMA es un sólido al 42% en peso de principios activos en una mezcla de agua y 2-propanol y es más difícil de manejar para preparar soluciones o geles viscoelásticos. Además, las soluciones viscoelásticas basadas en el 18APDMA-3(OH)-18APDMA tienden a volverse turbias u opacas aproximadamente a temperatura ambiente debido a la tendencia del hidrófobo saturado C18 a provocar la cristalización del bis-quat. Por otro lado, el 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA es una pasta suave al 50% en peso de principios activos en agua y 2-propanol, de modo que es más fácil de manejar para preparar soluciones o geles viscoelásticos. El 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA puede proporcionar geles viscoelásticos nítidos a temperatura ambiente, pero no proporciona viscosidades tan altas como el 18APDMA-3(OH)-18APDMA, especialmente a altas temperaturas. El bis-quat asimétrico de 18APDMA-3(OH)-18:1APDMA, por otro lado, es un líquido a temperatura ambiente en una solución al 50% en peso de principio activo con 2-propanol y agua. Además, sus soluciones o geles viscoelásticos son entre nítidos y ligeramente turbios a temperatura ambiente y tienen una viscosidad más elevada que los geles comparables preparados a partir de 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA.

10

El experto en la materia apreciará que los derivados esteáricos (C18) y oleicos (C18:1) comerciales contienen habitualmente entre un 5% y un 40% (en peso) de otros componentes de ácidos grasos (no representados en el siguiente esquema). Si se tienen en cuenta los otros componentes, las composiciones continúan siendo estructuralmente definidas, con una cantidad mayor del bis-quat asimétrico 18APDMA-3(OH)-18:1APDMA.

15

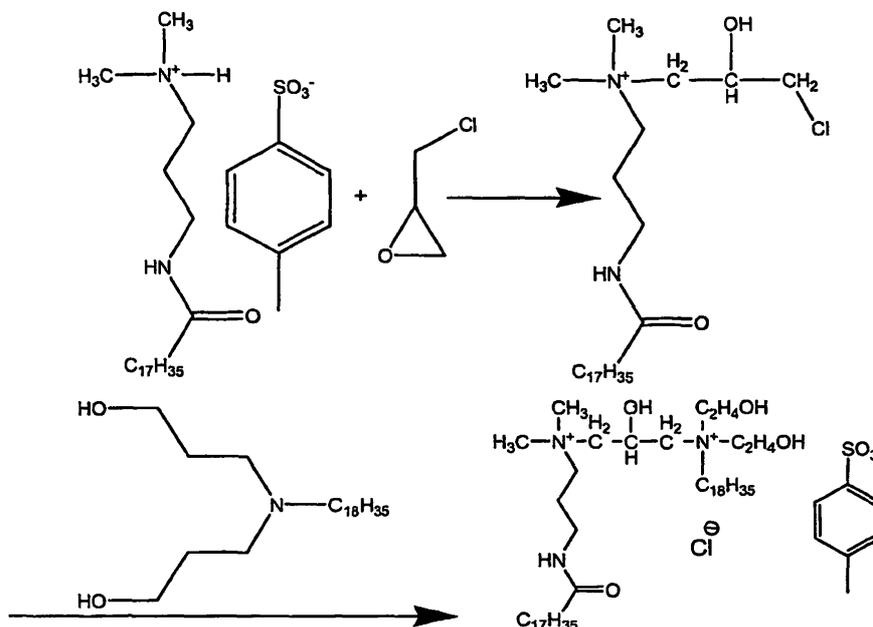
Esquema de reacción 11:

Este esquema de reacción utiliza los mismos componentes que el esquema de reacción 6 descrito anteriormente. El esquema 11 no da lugar a la mezcla estadística de bis-quats aleatorios obtenidos en el esquema 6, sino a una cantidad mayor de 18APDMA-3(OH)-18HE₂ bis-catiónico asimétrico y a una cantidad menor de 18HE₂-3(OH)-18HE₂ y 18APDMA-3(OH)-18APDMA bis-catiónico simétrico. Este esquema ilustra también la utilización de ácido para-toluensulfónico para preparar compuestos bis-catiónicos estructuralmente definidos.

20

25

ESQUEMA 11

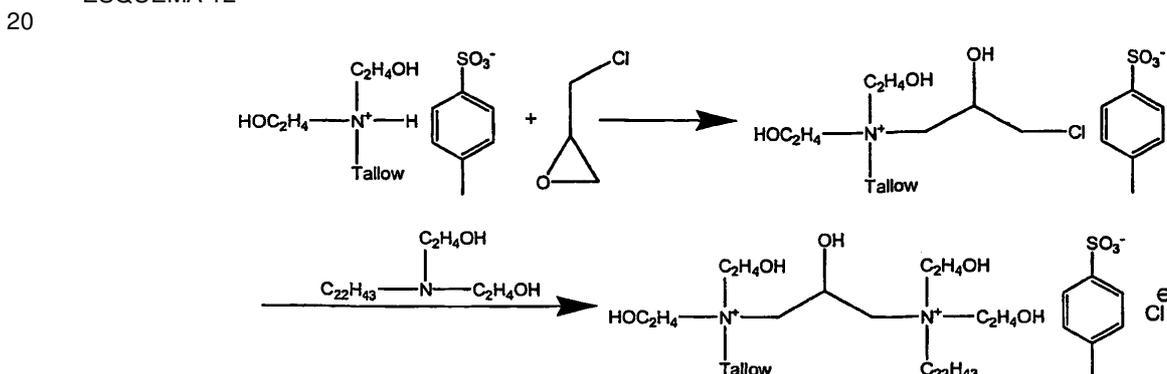


5 De modo similar, el esquema de reacción 7 descrito anteriormente también se puede convertir en un proceso de dos etapas que da lugar a una composición estructuralmente definida con más 18EA₁-3(OH)-18APDMA.

Esquema de reacción 12:

10 El esquema de reacción 12 ilustra el proceso de preparación de una composición de bis-quat estructuralmente definida a partir de derivados de alquilamina. El derivado de amina de sebo (etoxilada) es una mezcla en la que las cadenas de alquilo son las que están presentes en el sebo animal. Por ejemplo, una amina derivada de sebo bovino puede contener cadenas C₁₄-C₁₈, que generalmente contienen combinaciones de entre 0 y 3 dobles enlaces. La otra amina, la erucil-dihidroxiethylamina, generalmente deriva de aceite de semillas de nabina con alto contenido en erúxico (C22:1). En el siguiente esquema se representa únicamente el componente asimétrico aumentado, el (14-18)HE₂-3(OH)-(22:1)HE₂.

ESQUEMA 12



Esquema de reacción 13:

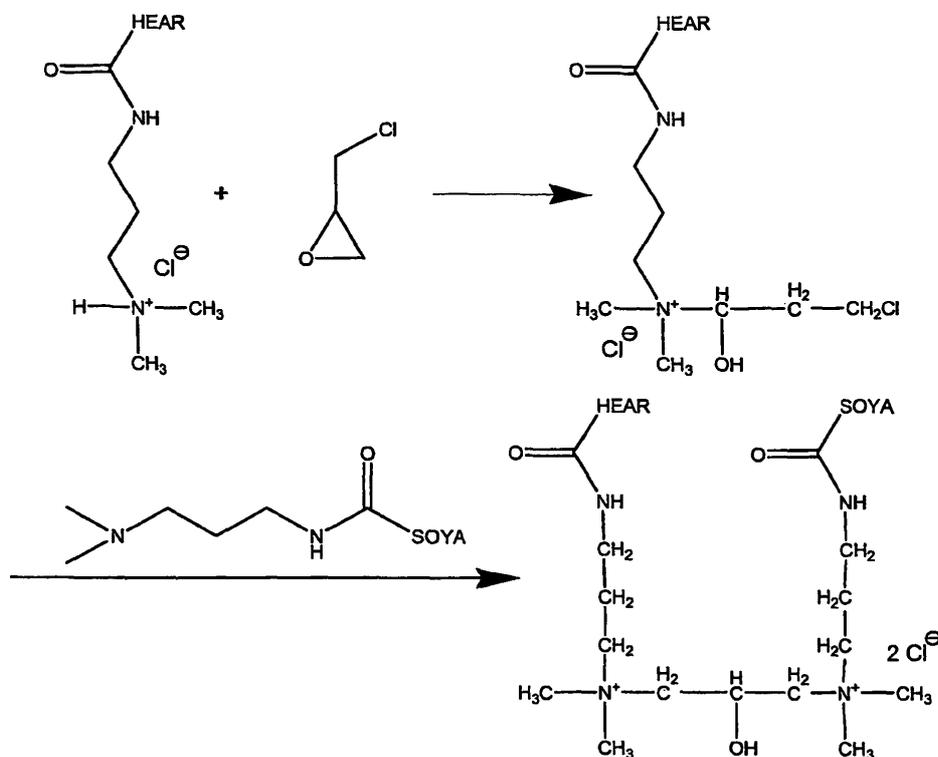
25 El esquema de reacción 13, tal como se muestra a continuación, ilustra un proceso y una composición particularmente útiles para composiciones policationicas estructuralmente definidas.

30 El primer equivalente de aminas es una mezcla de amidoaminas derivadas del aceite de semillas de nabina con alto contenido en erúxico (HEAR), que tiene una concentración especialmente elevada de hidrófobo de longitud de cadena C₂₂:1, pero que también incluye cadenas C₁₆-C₂₀ con entre 0 y 3 dobles enlaces. La segunda etapa utiliza una mezcla de aminas derivadas del aceite de soja (Soya), que incluye C₁₂-18:i, donde i puede ser de 0 a 3. La composición estructuralmente definida resultante es particularmente deseable porque combina un componente de amidoamina de HEAR que puede proporcionar excelentes propiedades reológicas a las composiciones acuosas

cuando se incorpora en un bis-quat, pero tiene un coste más elevado, con un componente de amidoamina de soja que tiene un coste bajo y puede dar un rendimiento moderado cuando se incorpora en un bis-quat. De este modo, las propiedades del bis-quat estructuralmente definido son superiores a las de una mezcla de los dos bis-quats individuales basados únicamente en amidoamina de HEAR o amidoamina de soja.

5

ESQUEMA 13



10

COMPUESTOS POLICATIÓNICOS MODIFICADOS

Según otra forma de realización, las moléculas policatiónicas de las composiciones policatiónicas tienen grupos funcionales químicos adicionales que, por ejemplo, pueden ser aniónicos a algunos valores de pH. Estas composiciones policatiónicas modificadas se pueden obtener mediante reacciones químicas llevadas a cabo sucesivamente en moléculas policatiónicas ya formadas o simultáneamente a la formación de las mismas. Resultan especialmente deseables las composiciones policatiónicas modificadas con un grado significativo de definición estructural.

15

Por ejemplo, un grupo de los compuestos policatiónicos modificados que proporcionan características útiles son los carboxilatos policatiónicos ("PCC"). Se puede formar un PCC por acilación de un compuesto policatiónico con un ácido dicarboxílico anhídrido. El compuesto policatiónico debe tener un grupo (o grupos) funcional hidroxilo, tal como el grupo hidroxilo formado por cuaternización de aminas terciarias con una epihalohidrina. El nuevo producto tiene los componentes policatiónicos originales además de un nuevo enlace éster y un grupo funcional ácido carboxílico o de anión carboxilato. Dado que un ácido anhídrido reacciona con agua y otros materiales hidroxílicos, los mismos se tienen que eliminar sustancialmente antes de empezar la acilación del compuesto policatiónico. Preferentemente, aunque no necesariamente, el grupo ácido libre generado por la acilación se neutraliza.

20

Los PCC han presentado unos resultados inesperados y útiles, y pueden reducir en gran medida o eliminar por completo la necesidad de sales, tensioactivos catiónicos u otros aditivos. La utilización de PCC en composiciones viscoelásticas puede ser particularmente deseable en aplicaciones en las que no hay sales disponibles, o cuando la posible contaminación por las sales del suelo resulta inaceptable.

25

La preparación de un PCC puede comenzar con un precursor, como por ejemplo un quat policatiónico aleatorio o estructuralmente definido preparado según los métodos descritos anteriormente. Si se ha utilizado un disolvente alcohólico en la preparación del precursor, dicho disolvente se debe eliminar por destilación, evaporación por película fina o cualquier otro método apropiado para la eliminación de disolventes volátiles. Preferentemente, el precursor se prepara en un disolvente no alcohólico, tal como acetona o metil etil cetona ("MEK"). El agua presente en la solución precursora también se tiene que eliminar. La eliminación del agua ("secado") se puede ver afectada por la destilación azeotrópica del disolvente en la solución precursora. Preferentemente, la destilación se prosigue

30

35

40

hasta que el contenido de agua es del 0,5% o menor con respecto a la concentración de principio activo (% en peso.). Se puede añadir el mismo peso de disolvente seco para sustituir el disolvente y el agua eliminados durante el proceso de secado a fin de mantener la concentración de principio activo. El contenido de agua se puede determinar mediante valoración de Karl-Fisher.

5 Una vez que se ha secado la solución precursora, se le puede añadir un mol de ácido dicarboxílico anhídrido. Si se pretende suministrar el PCC en forma de sal de amina terciaria, dicha amina terciaria se puede añadir también en este momento. Si se pretende suministrar el PCC en forma de sal metálica, o se utiliza una amina que puede reaccionar con la funcionalidad anhídrido, se puede llevar a cabo la neutralización del carboxilato tras completar la
10 etapa de acilación durante la etapa de ajuste del pH. La mezcla se puede calentar a una temperatura comprendida entre 30°C y 100°C a fin de facilitar la disolución y la reacción del ácido anhídrido. La finalización de la reacción de acilación se puede determinar por valoración. Tal como reconocerán los expertos en la materia, la valoración específica necesaria depende de la forma en la que se encuentre el carboxilato, que puede estar en forma ácida o de sal. Una vez completada la acilación (preferentemente con el 90% de los moles convertidos a éster), se pueden
15 ajustar propiedades tales como la concentración de activos y el pH (si se desea) mediante la adición de disolventes (para los activos) y ácidos o bases (para ajustar el pH).

El esquema de reacción 9 anterior muestra un ejemplo de PCC que se obtiene simultáneamente a la formación de la molécula policatiónica. Un método alternativo para la preparación de este PCC consiste en preparar el GQ como se indica en el esquema de reacción 2 y, a continuación, acilar el grupo hidroxilo con anhídrido orto-ftálico en otra etapa. En los dos métodos se utiliza un anhídrido y todos los disolventes utilizados deben ser secos y no reaccionar con dicho anhídrido.

Aplicaciones ejemplificativas de composiciones de quats policatiónicos

25 Las propiedades espesantes y viscoelásticas de las composiciones viscoelásticas utilizadas en la presente tecnología pueden estar relacionadas con la formación de vesículas u otros fenómenos. Tal como se muestra en las figuras 14 y 15, algunos quats policatiónicos han demostrado capacidad de formación de vesículas.

30 Tal como se conoce en la técnica, las micelas muestran una variedad de formas, tales como barras o de gusano. Una característica clave de las micelas es que las moléculas tensoactivas que las componen están orientadas de tal modo que las partes hidrófilas de dichas moléculas forman la superficie exterior alrededor de una región nuclear interna en la que se alojan las partes hidrófobas de las moléculas. El radio del núcleo es aproximadamente igual a la longitud de la cadena hidrófoba completamente extendida. El número medio de moléculas de tensoactivo presentes
35 en una micela es el número de agregación y puede variar desde varias moléculas hasta más de un centenar para los tensoactivos catiónicos habituales. Las micelas son estructuras dinámicas que se mantienen en equilibrio con moléculas libres de tensoactivo en solución. Las moléculas de tensoactivo entran y salen de las micelas con mucha frecuencia. Dado que las micelas son demasiado pequeñas para observarse al microscopio óptico, se utiliza un microscopio electrónico.

40 La formación de vesículas puede proporcionar propiedades útiles adicionales aparte del espesamiento. Las vesículas son estructuras tensoactivas más o menos esféricas. En esencia, una vesícula es una estructura laminar de dos capas en la que los bordes se han curvado hasta unirse entre sí para formar una esfera. Dichas vesículas pueden presentar varias estructuras de dos capas, creando esferas concéntricas: El núcleo de una vesícula es un compartimento que contiene el disolvente acuoso utilizado para disolver inicialmente el tensoactivo, pero
45 esencialmente no contiene moléculas tensoactivas. Las vesículas se pueden manipular para utilizar el compartimento interno como vehículo para otras moléculas. El número de moléculas tensoactivas que conforman las vesículas es mucho mayor que en las micelas, habitualmente entre 10 y 1.000 veces mayor. Además, aunque las vesículas también son estructuras dinámicas, la velocidad de los intercambios de las moléculas tensoactivas en las vesículas es mucho menor que en las micelas. Tal como afirma Zana sobre las vesículas en la página 26 de Dynamics of Surfactant Self-Assemblies (2005), "la vida de una vesícula es extremadamente prolongada y probablemente se pueden considerar estructuras "congeladas" en la escala temporal del laboratorio (de semanas a meses o años)". Muchas vesículas son lo suficientemente grandes para ser observadas en un microscopio óptico.

55 Otra característica clave de las vesículas es que tienen un interior y un exterior. El interior aloja parte de la fase acuosa y, posiblemente, otras moléculas disueltas en el agua. Las vesículas se pueden utilizar para administrar moléculas atrapadas a entornos a los que habitualmente no tienen acceso a causa de la inestabilidad química, etc. En cambio, el interior de una micela se encuentra en un "estado casi líquido", según se afirma en la página 14 de Dynamics of Surfactant Self-Assemblies, de Zana.

60 Se ha observado al microscopio óptico la formación espontánea de vesículas para GQ y PCC (figuras 14 y 15). Se ha observado la formación de vesículas cuando se exponen compuestos policatiónicos a soluciones salinas diluidas o soluciones diluidas de tensoactivos aniónicos. Se ha observado que los PCC forman vesículas en agua desionizada.

65 Además de en los líquidos de fractura, tal como se ha descrito anteriormente en la presente solicitud, algunos

compuestos policatiónicos se pueden utilizar en otros líquidos de extracción de hidrocarburos en campos de petróleo, entre los que se incluyen, por ejemplo, otros líquidos de estimulación (como líquidos acidificantes), líquidos de perforación, espesantes, líquidos de terminación, líquidos de desviación, etc.

5 En las aplicaciones de los campos petrolíferos, la acidificación es un proceso que consiste en bombear ácido a una perforación de pozo a fin de eliminar los daños de la formación u otros materiales para aumentar la producción. En este proceso, resultan deseables ácidos espesados, ya que proporcionan una acidificación más eficaz en ciertos tipos de zonas subterráneas, por ejemplo, en las formaciones con una elevada permeabilidad. Otras aplicaciones de acidificación utilizan emulsiones inversas de ácido acuoso en un derivado del petróleo, por ejemplo, gasóleo o queroseno. Algunos compuestos policatiónicos tal como se han descrito anteriormente se pueden utilizar como espesantes de ácido o para formar emulsiones inversas con el ácido y el derivado del petróleo.

15 Algunas composiciones de quat policatiónico también se pueden utilizar en líquidos de perforación. La clase especial de líquidos de perforación utilizados para perforar los pozos más profundos se denominan lodos de perforación debido a su consistencia espesa. Generalmente, los lodos de perforación exigen propiedades adicionales más allá de los simples líquidos de perforación para prevenir daños a la formación subterránea, prevenir la corrosión y la fatiga de los tubos de perforación y permitir la adquisición de información acerca de la formación que se está perforando. Los líquidos y lodos de perforación se pueden subclassificar según una serie de características tales como la alcalinidad de la fase líquida, la fase acuosa o aceitosa continua, etc. Además de los quats policatiónicos, las composiciones de lodo de perforación pueden incluir los ingredientes convencionales, tales como bactericidas, inhibidores de la corrosión, emulsionantes, agentes de control de la pérdida de líquido y la viscosidad, aditivos de control de esquistos, etc.

25 Los líquidos de perforación basados en agua utilizan diversos polímeros como espesantes para aumentar su viscosidad y mejorar su capacidad para eliminar los finos de perforación. Algunos quats policatiónicos se pueden utilizar como espesantes para estos líquidos o lodos de perforación.

30 Entre los espesantes adecuados para su utilización en líquidos de perforación basados en derivados del petróleo se incluyen las arcillas orgánicas, que son arcillas tratadas con diversos compuestos a fin de que sean compatibles con los líquidos orgánicos. Cuando se incorporan a un líquido de perforación basado en un derivado del petróleo, espesan el líquido en cuestión y aumentan su capacidad para transportar los finos de perforación a la superficie. Algunas composiciones policatiónicas se pueden utilizar como composiciones de tratamiento para la preparación de arcillas orgánicas.

35 Algunos líquidos de perforación son emulsiones de agua en aceite. A menudo estas emulsiones incluyen salmueras que pueden ajustar la densidad del líquido de perforación. El control de la densidad del líquido de perforación es importante para evitar daños en la formación y las pérdidas de líquido de perforación. Los líquidos de perforación de alta densidad proporcionan apoyo a la formación circundante que, bajo su propia presión, podría hundirse en el agujero de perforación si se utilizaran líquidos de menor densidad. En este caso, la preparación de la formación y la extracción de los hidrocarburos serían más complejas. La elevada fuerza electrolítica de las salmueras de alta densidad también puede reducir la permeación de los líquidos del pozo hacia la formación (que luego se deben recuperar) y pueden reducir la hidratación del esquistos y la arcilla de la formación. Algunos quats policatiónicos se pueden utilizar para espesar o emulsionar las salmueras de los líquidos de perforación.

45 Durante las operaciones de perforación, la formación subterránea y el revestimiento de la perforación de pozo entran en contacto con diversos materiales que pueden tener efectos adversos en las operaciones posteriores o en la producción de hidrocarburos. La tubería de revestimiento se debe cementar y el cemento se debe adherir a la formación, y los diversos materiales utilizados en el líquido de perforación pueden impedirlo. Los líquidos de terminación se utilizan para eliminar estos materiales de la formación. Dado que la densidad de los líquidos de terminación puede afectar a la perforación de pozo de modo parecido a los anteriores líquidos de perforación, se utilizan diversas salmueras u otros materiales. Se hacen circular hidrocarburos, olefinas, etc. para eliminar los lodos a base de derivados del petróleo. Se añaden píldoras gelificadas para impulsar estos materiales a través del pozo. Las propiedades de formación de geles de ciertos compuestos policatiónicos pueden proporcionar composiciones para estas aplicaciones. Además, las pastillas de gel se impulsan a través del pozo junto con otros líquidos tales como salmueras, que pueden requerir la modificación de su viscosidad. Se ha puesto de manifiesto que algunos compuestos policatiónicos proporcionan esta modificación de la viscosidad a una variedad de salmueras y agua.

60 Otra función del líquido de terminación consiste en eliminar materia particulada y restos de otros materiales utilizados en la operación de perforación de la tubería de recubrimiento, tales como aditivos para tuberías. Los diversos materiales añadidos como aditivos de tubería pueden obstruir la formación y causar daños a las zonas de producción. A medida que estos materiales se extraen de las juntas de la sarta de tuberías de revestimiento, pueden depositarse en la zona de producción. Aumentando la viscosidad del líquido de terminación se puede minimizar este tipo de depósito. Por otra parte, la torta de filtración formada durante la operación de perforación a menudo requiere tratamientos especiales, tales como con enzimas o peróxido de hidrógeno, para alcanzar una eliminación suficiente. Algunas composiciones de compuesto policatiónico pueden proporcionar composiciones útiles, nuevas o mejoradas para la formulación de tratamientos de eliminación de la torta de filtración.

5 Algunos líquidos de terminación, tales como los que utilizan bromuro de cinc, bromuros/cloruros de cesio o salmueras de formiato son muy caros. A fin de alcanzar la necesaria limpieza/eliminación de residuos, normalmente se requieren grandes volúmenes. Algunos compuestos policatiónicos se pueden utilizar como agentes gelificantes para estos compuestos caros a fin de disminuir los volúmenes requeridos mediante la disminución de la cantidad de salmueras caras que se fugan a la formación subterránea (y que a menudo causan daños a la formación).

10 Las formaciones subterráneas tienen propiedades diferentes, tales como diferentes permeabilidades, que pueden afectar a la forma en que los materiales fluyen al interior y al exterior de las mismas. Ciertos productos químicos pueden alterar la permeabilidad formando geles que pueden bloquear el transporte de materiales a través de zonas más porosas. En este caso, el transporte de materiales se desvía a otras zonas de las cuales se pueden extraer hidrocarburos o a las que se pueden aplicar tratamientos adicionales (por ejemplo, acidificación). Algunos compuestos policatiónicos se pueden utilizar como agentes gelificantes en dichos líquidos de desviación.

15 Ciertas composiciones policatiónicas también se pueden utilizar como aditivos para diversos procesos en la extracción de hidrocarburos, por ejemplo, en el control de las pérdidas de líquidos, la inhibición de la corrosión, la inhibición de incrustaciones, la estabilización de arcillas, la reducción de la resistencia al avance, la desemulsión, el control de los hidratos de gas, etc.

20 A menudo los aditivos de pérdida de líquido, o los agentes de reducción de filtrado, se utilizan para minimizar la pérdida de líquidos del proceso hacia las formaciones durante diversos procesos, por ejemplo, perforación o fractura. Esto ayuda a evitar diversos tipos de daños a la formación y reduce el gasto de los líquidos de proceso que se pierden, algunos de los cuales son muy caros. Convencionalmente, la prevención de la pérdida de líquidos se puede dividir en tres categorías según el mecanismo, en las que (1) las partículas macroscópicas obstruyen los poros de la formación y forman una torta de filtración con una permeabilidad reducida, (2) las partículas microscópicas forman un gel en la capa límite entre los líquidos y la formación porosa, y (3) se inyecta y se cura irreversiblemente una resina química en la formación. Algunos compuestos policatiónicos se pueden utilizar como aditivos de pérdida de líquidos que pueden formar un gel en la capa límite para evitar la pérdida de líquidos.

30 El depósito de corrosión e incrustaciones son dos de los problemas más costosos en la industria del petróleo. La corrosión puede tener lugar no sólo en las operaciones de estimulación y recuperación, sino también en las operaciones de transporte y refinado. Algunos compuestos de amonio cuaternario policatiónicos pueden proporcionar composiciones útiles, nuevas o mejoradas para la inhibición de la corrosión durante las diversas operaciones relacionadas con los hidrocarburos.

35 La formación de incrustaciones también se da en diversas operaciones en la industria del petróleo. Dichas incrustaciones pueden contener carbonatos de calcio y hierro, sulfatos de bario y estroncio, óxidos y sulfuros de hierro y sales de magnesio. Los inhibidores de incrustaciones pueden actuar como inhibidores termodinámicos que reaccionan con las sustancias formadoras de incrustaciones o las complejan de tal modo que se establece un equilibrio químico que elimina el crecimiento de cristales. Las poliaminas, cuaternarios, aminosulfonatos y aminofosfonatos son algunos ejemplos de clases químicas de inhibidores de incrustaciones. Los tensioactivos también pueden actuar como inhibidores de incrustaciones mediante la eliminación de la adhesión de cristales a las superficies metálicas. Algunos compuestos policatiónicos proporcionan inhibidores de incrustaciones útiles, nuevos o mejorados en cada una de estas clases.

40 Es conocido que el hinchamiento debido a la hidratación de la arcilla o el esquisto en las formaciones subterráneas es una de las causas más importantes de inestabilidad del pozo. Las arcillas pueden hincharse como consecuencia de la hidratación de la superficie o por presión osmótica debida a gradientes de concentración de cationes entre la arcilla y el agua circundante. Algunos compuestos policatiónicos proporcionan estabilizadores de arcilla útiles y nuevos que pueden inhibir o reducir la hidratación del esquisto.

45 En los campos petrolíferos se utilizan aditivos químicos que pueden reducir la resistencia al avance, por ejemplo, en las tuberías para el transporte de líquidos, en aplicaciones de perforación y en la fractura. La resistencia al avance de un líquido a medida que fluye a través de tuberías o desciende por los agujeros de perforación limita la presión que se puede alcanzar, aumenta la demanda de equipos y costes e incrementa la demanda de energía. Se sabe que algunos tensioactivos catiónicos son agentes reductores de la resistencia al avance y la viscoelasticidad también se asocia frecuentemente a su reducción. También se utilizan polímeros como reductores de la resistencia al avance, pero cuando se utilizan, un grave problema en la eficacia de dichos reductores es la degradación de la cadena polimérica debido a las tensiones de cizalla del flujo turbulento. Algunos compuestos policatiónicos proporcionan reductores de la resistencia al avance que no experimentan degradación por tensiones de cizalla.

50 Cuando se produce petróleo crudo, la mayor parte se obtiene emulsionado con agua. Se utilizan desemulsionantes químicos para separar el agua de los hidrocarburos antes de su transporte. En las refinerías, el petróleo crudo a veces se emulsiona en agua nueva y a continuación se desemulsiona para reducir el contenido de sal. Algunas composiciones policatiónicas pueden proporcionar composiciones útiles, nuevas o mejoradas que se pueden utilizar como desemulsionantes.

Además, las composiciones policatiónicas también pueden funcionar como inhibidores de los hidratos de gas, ya sea como inhibidores de cristalización o por otros mecanismos. Los hidratos de gas son un tipo de clatratos en los que el agua y los hidrocarburos forman compuestos cristalinos de adición. El compuesto anfitrión, el agua, forma cristales, y el compuesto huésped, un hidrocarburo como el metano, queda atrapado en los espacios libres situados entre los cristales de agua. Los hidratos de gas se pueden formar en las tuberías, dando lugar a depósitos sólidos que reducen el diámetro de la tubería o incluso la taponan. Algunos quats policatiónicos pueden inhibir la formación de dichos hidratos de gas.

La presente tecnología se pondrá más claramente de manifiesto haciendo referencia a los ejemplos siguientes, que se proporcionan para describir las formas de realización específicas de la invención y para demostrar cómo funcionan. Con estos ejemplos concretos, no se pretende limitar el alcance de la presente invención. Los expertos en la materia apreciarán que el alcance de la misma comprende el objetivo definido por las reivindicaciones adjuntas a la presente descripción y cualquier equivalente de las mismas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de SoyAPDMA-3(OH)-18APDMA estructuralmente definido

Se introdujeron en un matraz de vidrio de 1.000 ml y 5 bocas aproximadamente 40 g de agua desionizada (DI), aproximadamente 91,4 g de 2-propanol, 179 g de estearamidopropildimetilamina (SAPDMA) (482,5 mmol) y 91,8 g de ácido para-toluensulfónico ("PTSA") dihidrato (482,5 mmol). A continuación, la mezcla se agitó y se calentó a aproximadamente 50°C. Se añadieron aproximadamente 46 g (497 mmol) de epiclorhidrina gota a gota al reactor durante 2 horas manteniendo el reactor aproximadamente a 50°C. El valor de pH de la mezcla de reacción cambió de aproximadamente 4,5 (cuando se inició la adición de epiclorhidrina) hasta aproximadamente 4,85 (cuando finalizó la adición).

Tras mantener la mezcla de reacción aproximadamente a 50°C durante 2 horas adicionales, el pH fue de 5,17. Entonces se aumentó la temperatura de la solución aproximadamente a 70°C. Se añadieron aproximadamente 173 g (482,5 mmol) de sojamidopropildimetilaminas (SoyAPDMA) gota a gota al reactor. El pH de la solución de reacción se controló para que no fuera superior a 8,0. La carga de SoyAPDMA se completó en 30 minutos y en este periodo el pH nunca superó un valor de 7,0. La solución se mantuvo aproximadamente a 70°C durante 2 horas. A continuación, la solución de reacción se enfrió y se dejó reposar durante la noche antes de tomar muestras para determinar la amina libre y el clorhidrato de amina del siguiente modo.

La valoración con KOH seguido por HCl puso de manifiesto que la mezcla de reacción tenía un contenido de sal de amina (como cloruro) de aproximadamente el 4%. La amina libre no se pudo valorar porque el tosilato interfiere en la valoración con HCl. En su lugar, se añadieron aproximadamente 5 g de epiclorhidrina para que se consumiera la sal de amina sin reaccionar. La mezcla de reacción se mantuvo durante unas 2 horas aproximadamente a 70°C y a continuación se volvió a valorar. El contenido de sal de amina resultante (como cloruro) fue de aproximadamente el 2%. La mezcla de reacción se enfrió y su pH fue de 6,8. Se añadieron unas gotas de HCl al 20% hasta que el pH fue de aproximadamente 6. El análisis de sólidos en el equilibrio de humedad arrojó un contenido de sólidos de aproximadamente el 60,2%.

Este ejemplo dio lugar a un quat dimérico (GQ) estructuralmente definido en el que una mezcla de aminas estaba saturada y la otra mayoritariamente insaturada.

Ejemplo 2: Síntesis de HERAPDMA-GQ simétrico

Se añadieron aproximadamente 119 g de 2-propanol y 177,4 g de amidopropil-N,N-dimetilamina de semillas de nabina con alto contenido en erúxico (HERAPDMA) a un matraz de 1.000 ml y 5 bocas. Se añadieron una mezcla de aproximadamente 24,3 g de una solución de HCl al 37% en peso y 5,7 g de agua al matraz gota a gota durante aproximadamente 15 minutos con agitación vigorosa y refrigeración por aire para minimizar el calentamiento. Al final de la adición, la temperatura de la solución alcanzó los 55°C y el pH fue de 7,2. El embudo de adición se enjuagó con agua y a continuación se añadió epiclorhidrina durante un período de 90 minutos controlando continuamente el pH. La temperatura de la solución cuando se inició la adición de epiclorhidrina era aproximadamente de 50°C. La temperatura de la solución de reacción se elevó aproximadamente a 67°C durante la primera hora y a continuación permaneció constante durante aproximadamente 45 minutos, tras lo cual empezó a descender. A continuación se proporcionó calentamiento para aumentar la temperatura hasta aproximadamente 70°C y se mantuvo durante 4 horas antes de desconectarlo.

Se valoró una muestra de la solución de reacción resultante para determinar el clorhidrato de amina y la amina libre. El resultado puso de manifiesto que la solución de reacción contenía un 4,0% en peso de sal y un 3,07% en peso de amina libre con respecto al peso total de la muestra de solución. Se añadieron 10 g adicionales de epiclorhidrina. Tras mantener la solución de reacción a 70°C durante aproximadamente 2 horas, se apagó el calentamiento. Al cabo de 2 horas, se tomó una muestra de la solución resultante para determinar nuevamente la amina libre y la sal de

amina. La solución contenía aproximadamente un 2% de amina libre y sal de amina combinadas (1,01% y 0,98%, respectivamente). El pH fue de aproximadamente 6,7. Se añadieron unas gotas de HCl al 20% para ajustar el pH aproximadamente a 5,5.

5 Ejemplo 3: Síntesis de HERAPDMA-PCC

En 167 g del producto del ejemplo 2 que contenía 100 g (118 mmol) de HERAPDMA-GQ se extrajeron el agua y el disolvente alcohólico por destilación al vacío de la solución en un rotavapor de película fina. Se destilaron tres partes de disolvente MEK (100 g) de la mezcla, obteniéndose un contenido de agua del 0,3% (determinado por valoración de Karl-Fisher). A continuación, se añadieron aproximadamente 17,5 g (118 moles) de anhídrido o-ftálico a la mezcla con aproximadamente 12 g (121 mmol) de trietilamina. A continuación, la mezcla se llevó a reflujo a aproximadamente 88°C durante una hora. El anhídrido se disolvió durante los primeros 15 minutos y se obtuvo una solución transparente.

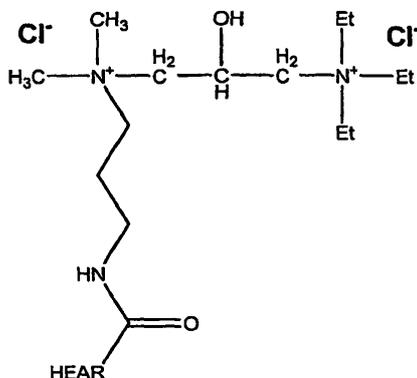
Tras mantener la mezcla a reflujo a aproximadamente 88°C durante una hora, la solución se enfrió. Se tomó una pequeña muestra y se evaporó el disolvente de la misma. El espectro IR del residuo seco mostró claramente una señal de éster, pero no se detectó ninguna señal de anhídrido.

La mezcla de reacción se volvió a colocar en un rotavapor de película fina y se eliminaron el exceso de trietilamina y una parte del MEK. Se obtuvo una mezcla espesa y turbia que a continuación se diluyó con aproximadamente 45 g de metanol para obtener una solución transparente de color ámbar con un contenido de sólidos de aproximadamente el 50,1%. A continuación, esta solución se utilizó para preparar geles viscoelásticos.

25 Ejemplo 4: Síntesis de un bis-quat HERAPDMA no dimérico (ejemplo de referencia)

Se añadieron aproximadamente 50,6 g de agua, 84,2 g de 2-propanol y 145,8 g de HERAPDMA a un matraz de 500 ml y 5 bocas con agitación, flujo de nitrógeno, reflujo y una sonda de pH. A continuación, se añadieron poco a poco aproximadamente 40 g de HCl al 37% a la mezcla con agitación vigorosa. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 50°C y posteriormente se añadieron poco a poco aproximadamente 38,3 g de epíclorhidrina durante un período de aproximadamente 45 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo a aproximadamente 50°C durante 2 horas y luego se calentó hasta aproximadamente 70°C. A continuación se cargaron poco a poco aproximadamente 41,1 g de trietilamina (TEA) a la mezcla de reacción a través del embudo de adición. El pH de la mezcla de reacción se controló cuidadosamente para garantizar que no fuera superior a 8,0. La adición de TEA se completó en aproximadamente 30 minutos y el pH no alcanzó un valor superior a 7,8. A continuación, se mantuvo la mezcla de reacción aproximadamente a 70°C durante 2 horas antes de tomar una muestra para determinar la amina libre y el clorhidrato de amina. Dicha muestra puso de manifiesto que la mezcla de reacción resultante contenía un 3,2% de amina libre y un 2,1% de clorhidrato de amina (como HERAPDMA y su sal).

A continuación, se añadieron otros 5 g de epíclorhidrina a la mezcla de reacción, que se mantuvo durante otra hora a 70°C, y a continuación se tomó una muestra de la misma para determinar nuevamente la amina libre y la sal de amina. El resultado obtenido fue esencialmente el mismo y puso de manifiesto que la mezcla contenía aproximadamente un 3,1% de amina y un 2,0% de sal. La mezcla de reacción se enfrió y el pH se ajustó a 5,5 con unas gotas de HCl al 20% a 40°C. El bis-quat de HERAPDMA no dimérico obtenido se puede representar mediante la siguiente fórmula:



Ejemplo comparativo 5

En esta comparación, se prepararon 13 soluciones viscoelásticas a partir de 8 quats policatiónicos (compuestos 1-8 siguientes) y se compararon con una solución viscoelástica que contenía el producto VES catiónico ClearFRAC® (EHMAC), disponible en el mercado a través de Schlumberger. La estructura molecular del EHMAC se muestra en la figura 5b.

Los 8 compuestos que se utilizaron en este ensayo son los siguientes:

Compuesto 1	Dicloruro de estearamidopropildimetilamonio dimérico (18APDMA-3(OH)-18-APDMA o SAPDMA GQ). (Ilustrado en la figura 6b).
Compuesto 2	Cloruro de (cetil/oleil)amidopropildimetilamonio (16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1APDMA). (Ilustrado en la figura 7b, donde R = C ₁₄ H ₂₉ y C ₁₆ H ₃₁ (lineal)).
Compuesto 3	Dicloruro de oleamidopropildimetilamonio-estearamidopropildimetilamonio dimérico asimétrico (18:1APDMA-3-(OH)-18-APDMA). (Ilustrado en la figura 8b, donde R ₁ = C ₁₆ H ₃₃ (lineal) y R ₂ = C ₁₆ H ₃₁ (lineal)).
Compuesto 4	Toluensulfonato de cloruro de sojamidopropildimetilamonio-estearamidopropildimetilamonio (SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA). (Ilustrado en la figura 9b, donde R ₁ = C ₁₆ H ₃₃ (lineal)). SoyAPDMA es una mezcla principalmente de (en orden decreciente de cantidades): 18:2APDMA, 18:1APDMA, 16APDMA, 18:3APDMA, 18APDMA
Compuesto 5	Cloruro de amidopropildimetilamonio dimérico de semillas de nabina con alto contenido en erúxico (HERAPDMA-3-(OH)-HERAPDMA o HERAPDMA GQ). (Ilustrado en la figura 10b, donde R deriva del aceite de semillas de nabina con alto contenido en erúxico, en el que, por lo menos, un 40% de las cadenas de ácido graso son erucilo). Los componentes habituales del HERAPDMA incluyen: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA y 18:3APDMA
Compuesto 6	Dicloruro de behenamidopropildimetilamonio-semillas de nabina con alto contenido en erúxico-amidopropildimetilamonio dimérico asimétrico (22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA). (Ilustrado en la figura 11b, donde R ₁ deriva del aceite de semillas de nabina con alto contenido en erúxico, en el que, por lo menos, un R ₁ de las cadenas de ácido graso son erucilo, y R ₂ = C ₂₀ H ₄₁ (lineal)). Los componentes habituales del HERAPDMA incluyen: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA y 18:3APDMA.
Compuesto 7 (compuesto de referencia)	Dicloruro de semillas de nabina con alto contenido en erúxico amidopropildimetilamonio-trietilamonio asimétrico bis-cuaternario (BQ). (Ilustrado en la figura 12b, donde R ₁ deriva del aceite de semillas de nabina con alto contenido en erúxico, en el que, por lo menos, un 40% de las cadenas de ácido graso son erucilo). Los componentes habituales del HERAPDMA incluyen: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA y 18:3APDMA.
Compuesto 8	Carboxilato policatiónico (PCC) semiestér de ftalato de dicloruro de bis-semillas de nabina con alto contenido en erúxico amidopropildimetilamonio, sal de trietilamonio. (Ilustrado en la figura 13b, donde R deriva del aceite de semillas de nabina con alto contenido en erúxico, en el que, por lo menos, un 40% de las cadenas de ácido graso son erucilo). Los componentes habituales del HERAPDMA incluyen: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA y 18:3APDMA.

5 La tabla siguiente agrupa los geles viscoelásticos preparados y probados en este ejemplo. Se preparó un gel viscoelástico que contenía EHMAC. Además, se preparó un gel viscoelástico a partir de cada uno de los compuestos 1, 2, 3, 6 y 8. Se prepararon dos geles viscoelásticos que diferían en el porcentaje en peso de gelificante y aditivo, utilizando respectivamente los compuestos 4 y 5. Se prepararon tres geles viscoelásticos que diferían en el porcentaje en peso de gelificante y aditivo utilizando el compuesto 7.

10 Cada gel viscoelástico se preparó mediante la adición de los porcentajes en peso especificados de compuesto (gelificante) y aditivo a una solución de electrolitos en un vaso de mezclador. A continuación, la mezcla se agitó en un mezclador comercial Waring de 1 a 3 minutos aproximadamente. Las mezclas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, pero la energía mecánica del proceso de mezclado tendió a calentarlas ligeramente. El gel resultante contenía una gran cantidad de aire atrapado que se eliminó antes de la prueba de reología por centrifugación, ultrasonidos con calefacción o combinaciones de ambas técnicas.

15 La cantidad de electrolito presente en cada composición viscoelástica se indica en la tabla siguiente. En las soluciones para geles viscoelásticos, se puede utilizar agua corriente como disolvente. Las soluciones de electrolitos se prepararon mezclando las sales con agua y agitando unos minutos.

20 La solución viscoelástica que contiene EHMAC se preparó según la descripción del documento US nº 5.551.516, de Norman *et al*, desde la columna 10, párrafo 35, hasta la columna 12, párrafo 40. Se determinó que la concentración óptima de sal para una mayor viscosidad de la solución viscoelástica con EHMAC era de aproximadamente el 4% de KCl.

25

COMPUESTO GELIFICANTE	% EN PESO DE GELIFICANTE	ADITIVO	% EN PESO DE ADITIVO (ELECTROLITO)	VISCOSIDAD DE SELECCIÓN (CP)	FIGURA
EHMAC	3,00%	KCl	4,00%	35	5a
1	3,00%	KCl	1,50%	250	6a
2	3,00%	KCl	1,50%	60	7a
3	3,00%	KCl	1,50%	293	8a

(continuación)

COMPUESTO GELIFICANTE	% EN PESO DE GELIFICANTE	ADITIVO	% EN PESO DE ADITIVO (ELECTROLITO)	VISCOSIDAD DE SELECCIÓN (cP)	FIGURA
4	3,00%	KCl	0,75%	317	9a
4	1,25%	KCl	1,50%	74	9c
5	3,00%	SXS	0,50%	169	10a
5	2,00%	KCl	1,50%	168	10c
6	3,00%	KCl	2,00%	276	11a
7	4,00%	CaBr ₂	25,00%	53	12a
7	2,50%	CaBr ₂	25,00%	125	12c
7	2,75%	CaBr ₂	6,00%	70	12d
8	3,00%	ninguno	ninguno	274	13a

5 La expresión "viscosidad de selección" hace referencia a la viscosidad a 90°C y una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹, término que procede del hecho de que un criterio para evaluar gelificantes para procesos de fractura es la viscosidad de su gel aproximadamente a 85°C y una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹. El valor generalmente aceptado de viscosidad requerida para una VES en estas condiciones es de aproximadamente 100 cP (0,1 Pa·s).

10 Se llevaron a cabo ensayos de cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) para medir las propiedades elásticas de cada una de las composiciones viscoelásticas indicadas en la tabla anterior. En dichos ensayos, se utilizó una pequeña tensión de oscilación sinusoidal aplicada para inducir una tensión sinusoidal medida y provocar así la formación de estructuras inducidas por cizalla de agregados de gelificante. La teoría y los métodos se describen en detalle en Dynamics of Surfactant Self-Assemblies (capítulo 9; Surfactant Science Series, volumen 125, editor Raul Zana). Se observó que cada una de las composiciones viscoelásticas analizadas poseía propiedades elásticas, es decir, el valor del módulo de almacenamiento elástico (G') era igual o mayor al valor del módulo de pérdida viscoso (G'') a una frecuencia característica para cada composición.

20 Se llevaron a cabo mediciones de las relaciones entre la velocidad de cizalla, la viscosidad y la temperatura para cada gel viscoelástico a fin de obtener curvas de flujo. El reómetro utilizado para cada uno de los ensayos fue un AR2000 TA Instruments. Se utilizó una geometría de cilindro concéntrico DIN. Se midió la viscosidad (aproximadamente cada 10 segundos) mientras la velocidad de cizalla se aumentaba desde 0,0015 hasta 150 s⁻¹ durante un período de aproximadamente 3 minutos manteniendo constante la temperatura. Se obtuvo una curva de flujo a tres temperaturas (esto es, a 30°C, 60°C y 90°C) para cada muestra. Las figuras indicadas en la tabla anterior muestran las curvas de flujo basadas en estas mediciones.

25 Tal como se indica en la tabla anterior, cada una de las composiciones viscoelásticas (con los compuestos 1-8) proporcionó una viscosidad más elevada que el EHMAC en las condiciones de selección. Los resultados ilustrados en las figuras 5a-13a también ponen de manifiesto propiedades inesperadas y útiles proporcionadas por diversas de las formas de realización de estas composiciones, incluidas, por ejemplo:

- 30 • Pequeña o nula disminución de la viscosidad a medida que la temperatura aumentaba en todo el intervalo de medición;
- 35 • Menor necesidad de principio activo gelificante;
- Baja o nula necesidad de aditivos; o
- Solubilidad y espesamiento de las soluciones de alta concentración de sal.

40 Con respecto a la figura 6a, el compuesto 1 (SAPDMA GQ) demostró una viscosidad más baja inesperada a 30°C en comparación con las curvas a 60°C y 90°C. La viscosidad a 90°C de la solución viscoelástica SAPDMA GQ fue superior a la de la VES de referencia (ilustrada en la figura 5a) en más del 100% en todo el intervalo de velocidades de cizalla.

45 La figura 7a muestra que la VES del compuesto 2 ((16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1APDMA)) arrojó un perfil de temperatura-viscosidad previsible (la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura). La viscosidad de la VES GQ a 90°C (que se muestra en la figura 7a) superó la viscosidad de la VES EHMAC al 3% a 90°C (que se muestra en la figura 5a) en todo el intervalo de velocidades de cizalla.

50 La figura 8a muestra que la VES del compuesto 3 (18:1APDMA-3-(OH)-18APDMA) mostró inesperadamente muy poca sensibilidad a la temperatura entre 30°C y 90°C. Esta VES GQ asimétrica tenía una viscosidad comparable a la VES del compuesto 1 (SAPDMA GQ) en concentraciones y temperaturas iguales, tal como muestran las figuras 6a y 8a. Sin embargo, a diferencia del SAPDMA GQ, que era un sólido incluso para un 45% de activos en alcohol/agua, este GQ asimétrico del compuesto 3 era un líquido transparente para un 60% de activos en alcohol y agua.

Nuevamente, la viscosidad de esta VES fue significativamente mayor que la de la VES EHMAC.

La figura 9a muestra las curvas de flujo de la primera solución viscoelástica preparada a partir del compuesto 4 (SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA), que era una solución de GQ al 3% en KCl al 0,75% (% p/p). Esta VES mostró un perfil de viscosidad parecido al de la VES del compuesto 3 (mostrado en las figuras 8a y 9a). Sin embargo, se alcanzó la ventaja de una necesidad más baja de sal (KCl) en el compuesto 4 mediante la utilización de ácido toluensulfónico en lugar de ácido clorhídrico en la síntesis. En esta VES con el compuesto 4 se utilizó menos del 20% de la cantidad de KCl requerida para la VES EHMAC (figura 5a), y sin embargo alcanzó mejores resultados que la VES EHMAC. Como el compuesto 3, el compuesto 4 se obtuvo en un líquido de fácil manejo para un 60% de activos.

La figura 9c muestra las curvas de flujo de la segunda solución viscoelástica preparada a partir del compuesto 4 que contenía un 1,25% de GQ en solución de KCl al 1,5% (% p/p). Esta segunda VES con el compuesto 4 mostró una necesidad sustancialmente menor de gelificante cuando se utilizó KCl al 1,5% en peso. Esta VES con el compuesto 4 requirió menos del 45% de gelificante y un 50% menos de cloruro de potasio para obtener un perfil de viscosidad superior a la referencia EHMAC (que se ilustra en las figuras 5a y 9c).

La figura 10a muestra las curvas de flujo de la primera solución viscoelástica preparada a partir del compuesto 5 (HERAPDMA GQ), que contenía un 3% de GQ en una solución de xilensulfonato de sodio al 0,5% (SXS) (% p/p). El HERAPDMA GQ era un líquido para un 60% de activos. Una ventaja inesperada que se puso de manifiesto en este perfil de viscosidad fue una baja sensibilidad a la temperatura entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 90°C.

La segunda VES basada en HERAPDMA GQ (compuesto 5) utilizó un 1,5% de KCl en lugar de SXS, y también utilizó 2/3 de la cantidad de gelificante utilizado en la VES EHMAC. Las curvas de flujo de esta VES se muestran en la figura 10c. Nuevamente, el perfil de viscosidad de esta VES puso de manifiesto únicamente pequeños cambios en la viscosidad en todo el intervalo de temperaturas comprendido entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 90°C.

La figura 11a muestra las curvas de flujo de la solución viscoelástica preparada a partir del compuesto 6 (22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA), que contenía un 3% de GQ en solución de KCl al 2% (% p/p). Esta VES preparada con el compuesto 6 proporcionó más del triple de viscosidad que la VES EHMAC a 90°C en todo el intervalo de velocidades de cizalla (tal como se ilustra en las figuras 5a y 11a).

La figura 12a muestra las curvas de flujo de la primera solución viscoelástica preparada a partir del bis-quat (BQ) compuesto 7, que contenía un 4% de BQ en una solución de CaCl_2 al 25% (% p/p). La densidad del CaCl_2 al 25% a 25°C fue de aproximadamente 1,24 g/ml. Las curvas de flujo de la figura 12a muestran que el único compuesto hidrófobo bis-cuaternario proporcionó propiedades útiles de VES en soluciones con concentraciones de sal más altas que las utilizadas para la VES de los GQ o del gelificante EHMAC. Este ejemplo demuestra que los BQ hidrófobos asimétricos sencillos pueden proporcionar propiedades de VES en salmueras de alta densidad, utilizadas habitualmente en los líquidos de servicio de perforaciones de pozo, para aprovechar las ventajas que ofrecen su densidad y/o sus sales en casos en los que habitualmente fallaría la VES EHMAC.

En la figura 12c se muestran las curvas de flujo de una segunda VES del BQ del compuesto 7, que ponen de manifiesto una viscosidad incluso superior que la mostrada en la figura 12a. La segunda VES que contenía un 2,5% de BQ en una solución de CaBr_2 al 25% (% p/p) utilizó menos gelificante que la de la figura 12a y una salmuera de alta densidad diferente (el CaBr_2 al 25% tiene una densidad de aproximadamente 1,2 g/ml a 25°C).

El espesamiento en las soluciones de alta concentración de sales puede ser útil para diversas operaciones además de la fractura, tal como se ha descrito anteriormente en la presente descripción.

Haciendo referencia a la figura 12d, las curvas de flujo de una tercera VES preparada a partir de BQ del compuesto 7 pusieron de manifiesto que, además de soluciones de alta concentración de sales, los BQ hidrófobos asimétricos sencillos pueden proporcionar propiedades de espesamiento útiles en un amplio intervalo de concentraciones de sal. En esta VES se utilizó una solución de CaBr_2 al 6% que tenía una densidad de sólo 1,05 g/ml a 25°C.

También se preparó una salmuera transparente gelificada, viscoelástica, de alta densidad a partir del compuesto 7, que contenía un 4% de BQ en una solución de ZnBr_2 al 52,8%, CaBr_2 al 22,8% y agua al 24,4%, y tenía una densidad de aproximadamente 2,28 kg por litro (aproximadamente 19 libras por galón) a 70°C. No se obtuvieron mediciones de la viscosidad en esta solución, ya que los componentes de salmuera son perjudiciales para el reómetro.

La figura 13a muestra las curvas de flujo de una VES preparada a partir del compuesto 8, que era un PCC. Esta VES contenía un 3% en peso de PCC en agua desionizada y no se añadieron ninguna sal ni otros aditivos. Las curvas de flujo de esta VES pusieron de manifiesto resultados inesperados y útiles, ya que se eliminó completamente la necesidad de sales, tensioactivos catiónicos u otros aditivos. El perfil de viscosidad de esta VES

también puso de manifiesto un cambio muy pequeño en la viscosidad en el intervalo de temperatura comprendido entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 90°C, y fue por lo menos un 100% mayor que el de la VES EHMAC (que se ilustra en las figuras 5a y 13a).

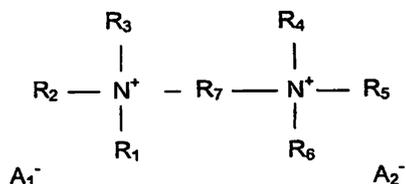
5 Si se analizan las curvas de flujo de las soluciones viscoelásticas que contenían los compuestos de 1-8 conjuntamente, la insensibilidad relativa de la viscosidad con respecto a la temperatura en todo el intervalo de medición sugiere que estas composiciones pueden proporcionar propiedades útiles de espesamiento muy por encima del intervalo de medición, considerando especialmente el grado en el que exceden la viscosidad deseada de 100 cP en las condiciones de selección.

10 La presente invención se ha descrito anteriormente en términos completos, claros, concisos y precisos para permitir que cualquier experto en la materia a la que pertenece la misma pueda ponerla en práctica. Debe apreciarse que lo expuesto anteriormente describe las formas de realización preferidas de la presente invención y que se pueden introducir modificaciones en la misma sin apartarse del alcance de la invención tal como se establece en las reivindicaciones siguientes.

15

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición viscoelástica para el tratamiento de perforaciones de pozo, comprendiendo dicha composición agua y por lo menos un compuesto de amonio cuaternario policatiónico para controlar la viscoelasticidad de la composición, en la que dicho por lo menos un compuesto de amonio cuaternario policatiónico comprende un compuesto bis-cuaternario que presenta la fórmula general siguiente:



10 en la que R₂, R₃, R₄ y R₅ son miembros seleccionados independientemente de entre el grupo constituido por:

(a) grupos hidrocarbilo que presentan de 1 a 4 átomos de carbono; y

(b) grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 1 a 4 átomos de carbono; o alternativamente

15 en la que R₂ y R₃ son miembros de un anillo heterocíclico, y R₄ y R₅ son miembros de un anillo heterocíclico diferente o se seleccionan independientemente de entre el grupo (a), tal como se ha definido anteriormente, o el grupo (b), tal como se ha definido anteriormente;

20 en la que R₇ se selecciona de entre el grupo constituido por grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 2 a 30 átomos de carbono y que presentan uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo constituido por hidroxilo, alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato y combinaciones de los mismos;

25 en la que R₁ y R₆ se seleccionan independientemente de entre

(c) grupos hidrocarbilo que presentan de 13 a 40 átomos de carbono o grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 13 a 40 átomos de carbono, en la que los grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos del grupo (c) comprenden carboxamidas, carboximidias, policarboxamidas, policarboximidias, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos o combinaciones de los mismos; y

30 en la que A₁⁻ y A₂⁻ se seleccionan independientemente de entre el grupo constituido por:

(i) iones inorgánicos cargados negativamente;

(ii) moléculas orgánicas con uno o más grupos funcionales cargados negativamente; y

(iii) grupos funcionales cargados negativamente que forman parte de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ o R₇.

2. Utilización según la reivindicación 1, en la que R₂ y R₃ son miembros de un anillo heterocíclico, en la que el anillo heterocíclico contiene 5 ó 6 átomos de carbono.

3. Utilización según la reivindicación 2, en la que R₄ y R₅ son miembros de un anillo heterocíclico, en la que el anillo heterocíclico contiene 5 ó 6 átomos de carbono.

4. Utilización según la reivindicación 1, en la que por lo menos uno de entre R₁ o R₆ comprende además un anillo ciclohidrocarbilo o un anillo heterocíclico.

5. Utilización según la reivindicación 1, en la que dicho por lo menos un compuesto de amonio cuaternario policatiónico es inferior a 10% en peso sobre la base del peso total de la composición.

6. Utilización según la reivindicación 1, en la que la composición mantiene la viscoelasticidad a una temperatura superior a 110°C.

7. Utilización según la reivindicación 1, en la que los grupos hidrocarbilo sustituidos del grupo (b) presentan uno o más sustituyentes de entre hidroxilo, alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, sulfonato, fosfinato, fosfito, fosfato, fosfonato y combinaciones de los mismos.

8. Utilización según la reivindicación 1, en la que por lo menos uno de entre R₁ o R₆ es obtenido a partir de un ácido carboxílico que presenta de 13 a 40 átomos de carbono.

9. Utilización según la reivindicación 1, en la que R₇ es hidrófilo.

10. Utilización según la reivindicación 1, en la que R₇ comprende grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 3 a 8 átomos de carbono.

5 11. Utilización según la reivindicación 1, en la que R₇ comprende grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 9 a 21 átomos de carbono.

12. Utilización según la reivindicación 11, en la que R₇ presenta una configuración que comprende un anillo.

10 13. Utilización según la reivindicación 1, en la que la composición comprende además por lo menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por sales inorgánicas, ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, poliácidos, sales de poliácidos, diácidos, sales de diácidos, tensioactivos aniónicos, hidrotropos aniónicos y combinaciones de los mismos.

15 14. Utilización según la reivindicación 13, en la que la sal inorgánica se selecciona de entre el grupo constituido por cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, cloruro de calcio, bromuro de sodio, bromuro de calcio, bromuro de cinc, formiato de potasio, cloruro de cesio, bromuro de cesio y combinaciones de los mismos.

FIGURA 1

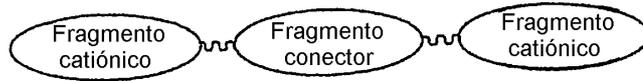


FIGURA 2

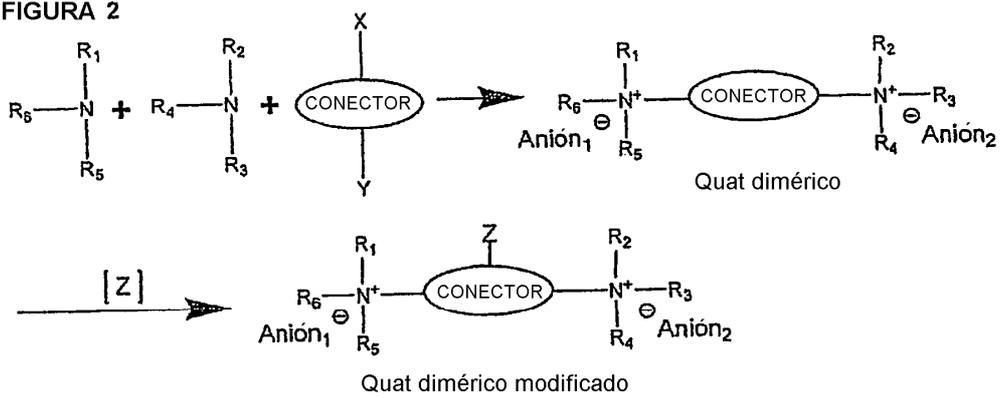


FIGURA 3



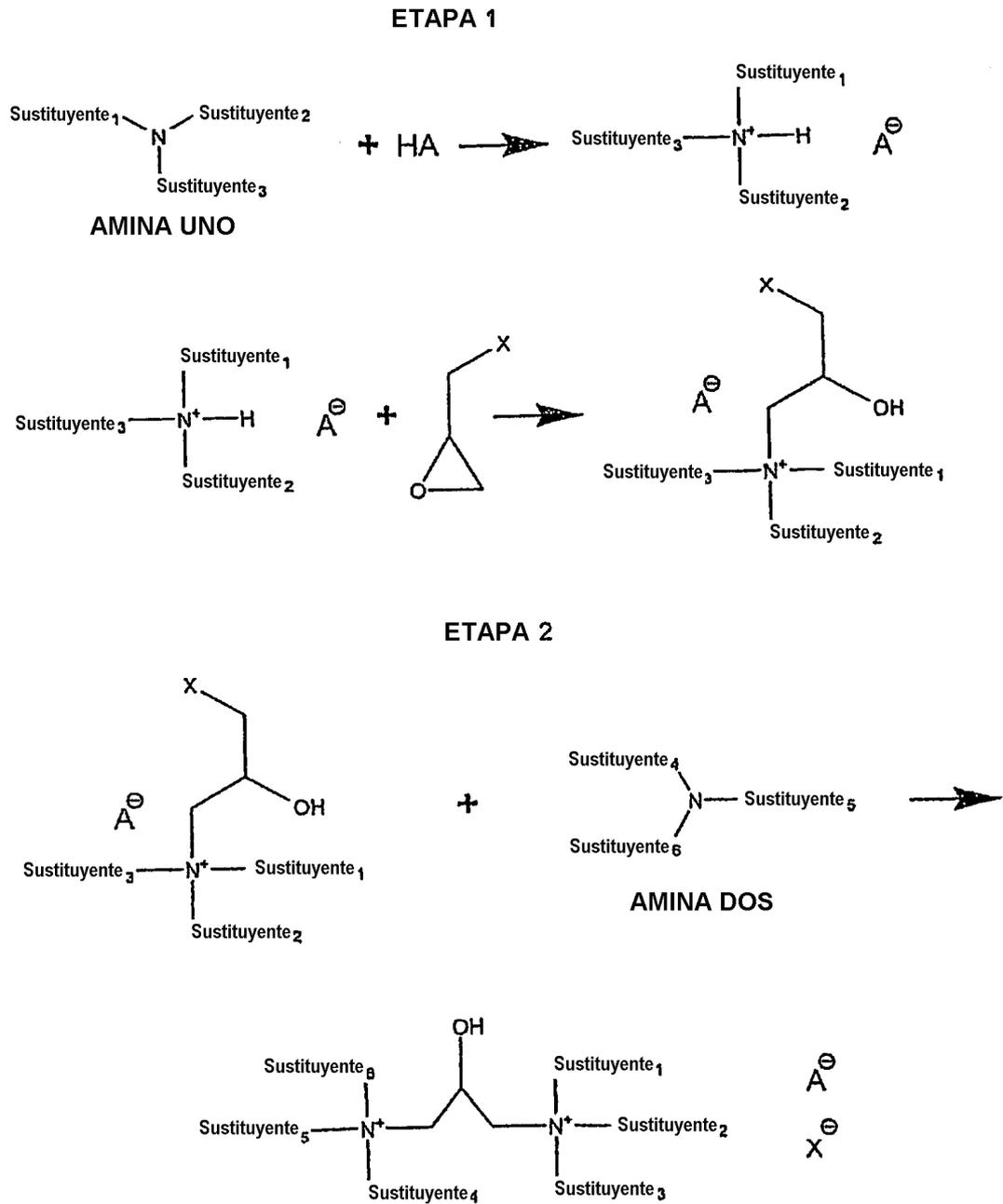


Figura 4

Figura 5a

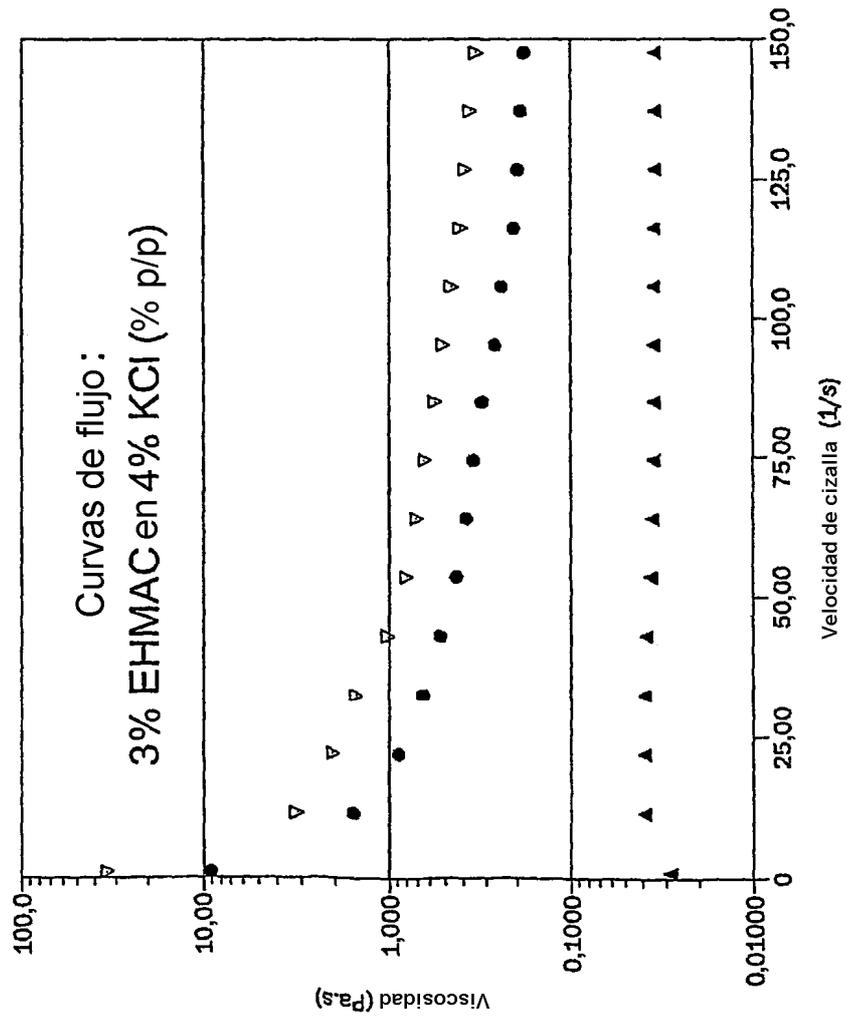


Figura 5b

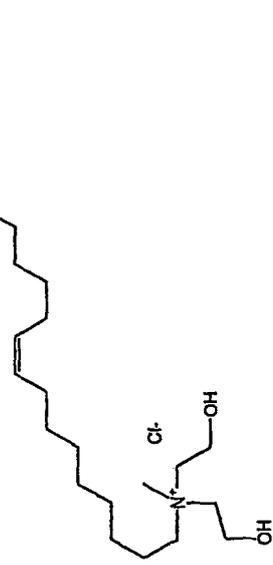


Figura 7a

Curvas de flujo :
3% GQ en 1,5% KCl (% p/p)

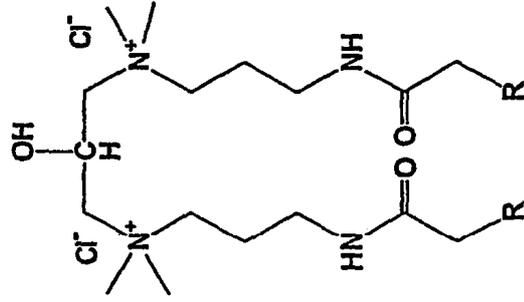
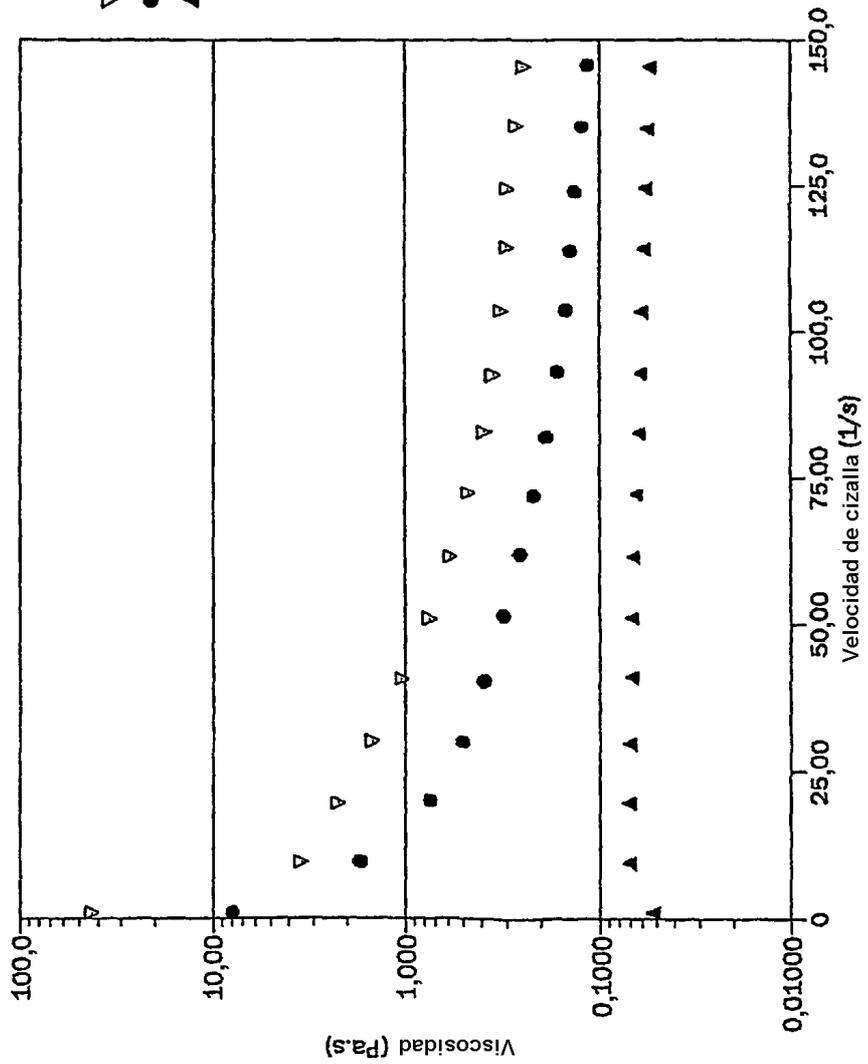


Figura 7b

Figura 8a

Curvas de flujo :
3% GQ en 1,5% KCl (% p/p)

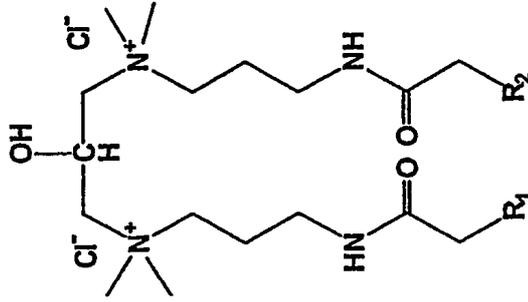
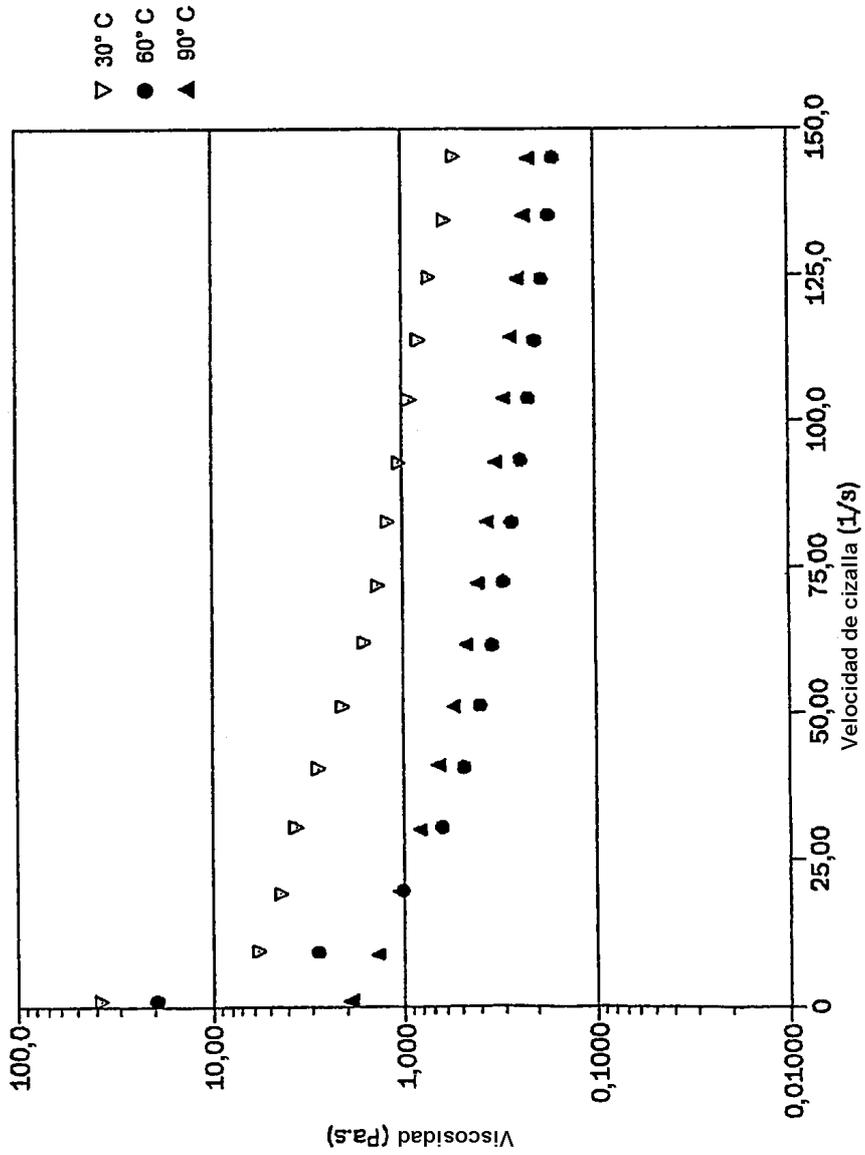


Figura 8b

Figura 9a

Curvas de flujo :
3% GQ en 0,75% KCl (% p/p)

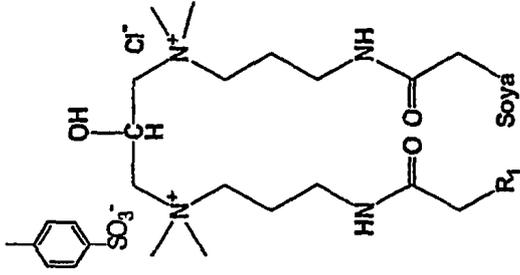
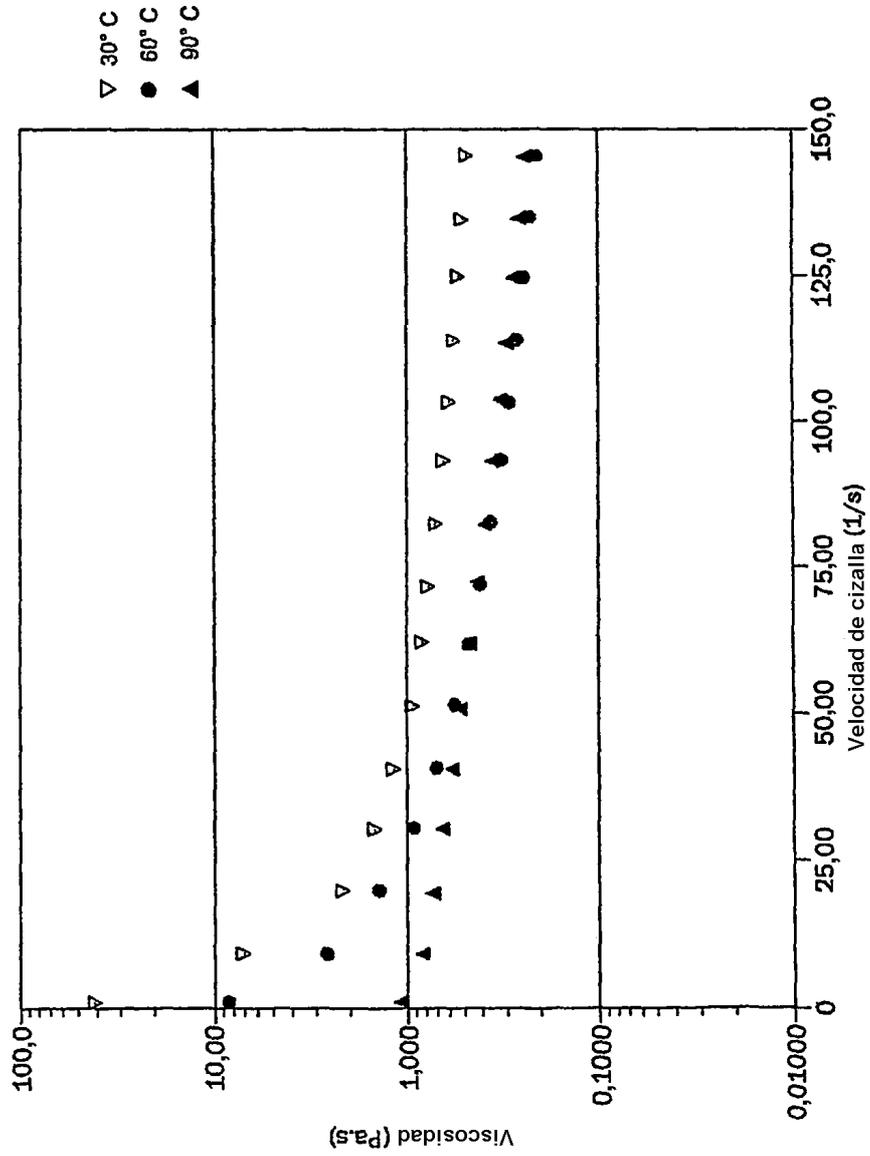


Figura 9b

Figura 9c

Curvas de flujo :
1,25% GQ en 1,5% KCl (% p/p)

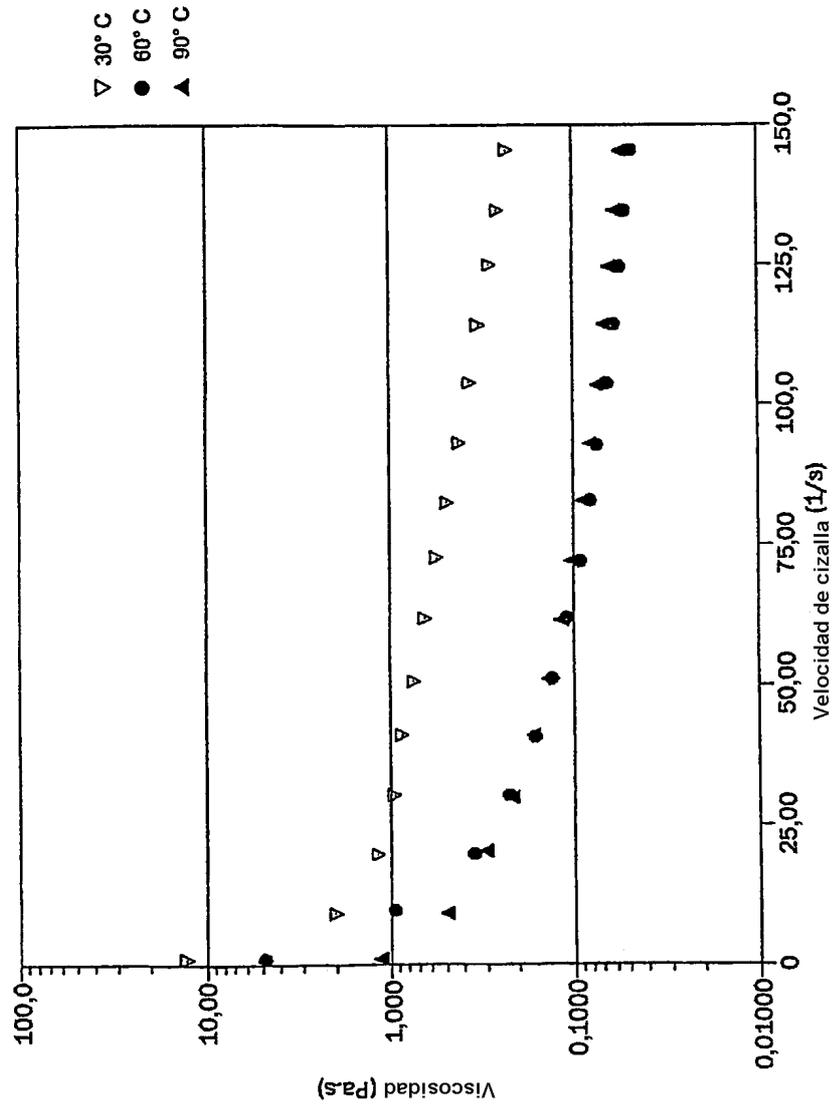


Figura 10a

Curvas de flujo:
3% GQ en 0,5% SXS (% p/p)

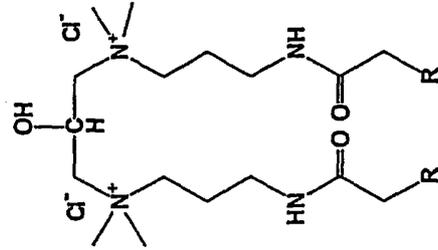
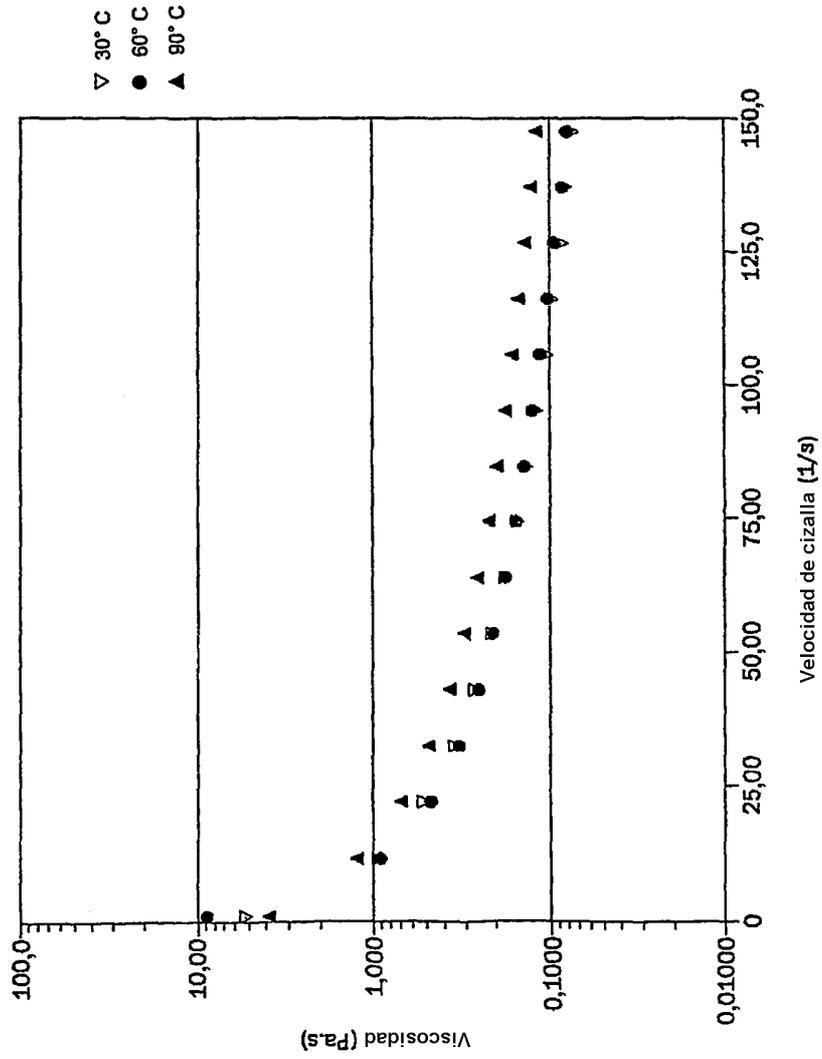


Figura 10b

Figura 10c

Curvas de flujo:
2% GQ en 1,5% KCl (% p/p)

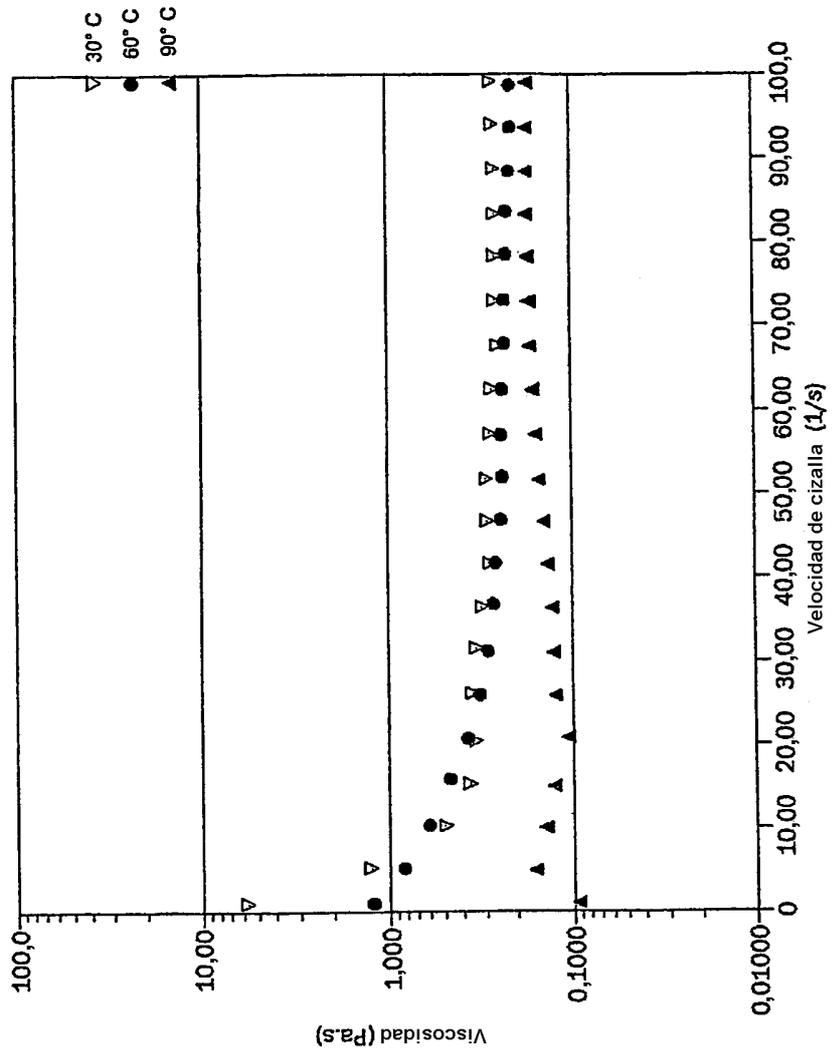


Figura 11a

Curvas de flujo:
3% GQ en 2% KCl (% p/p)

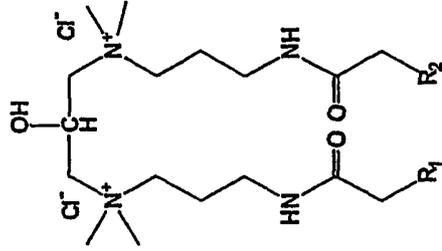
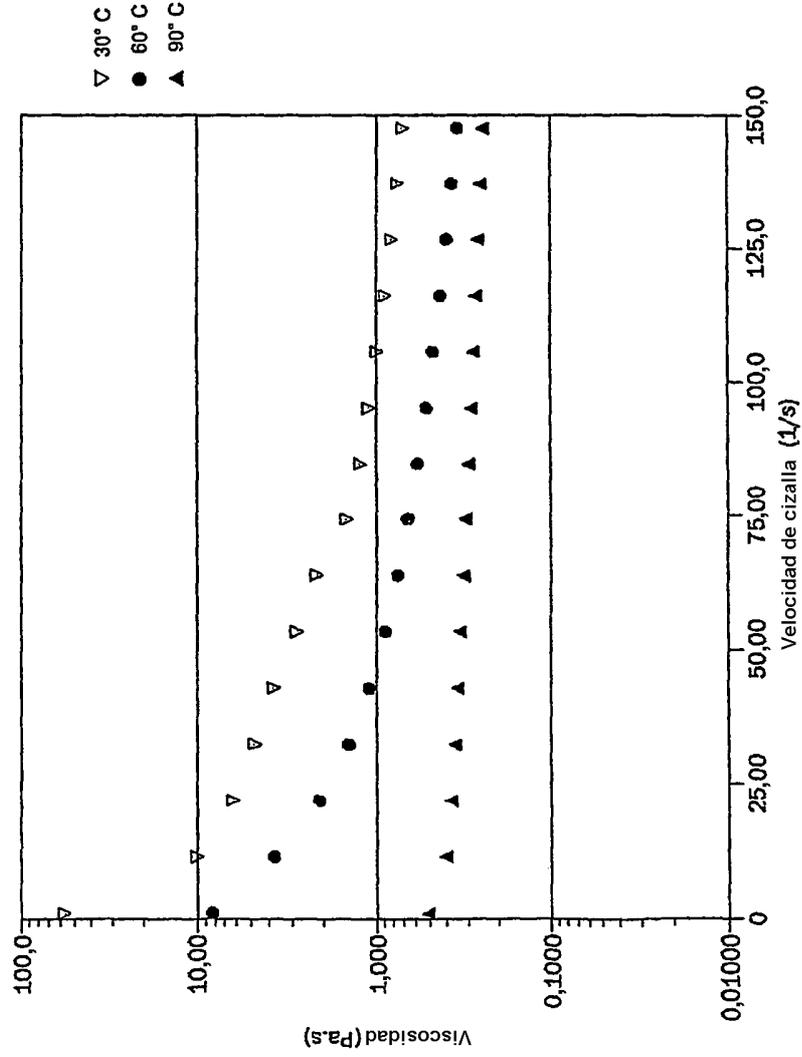


Figura 11b

Figura 12a

Curvas de flujo :
4% BQ en 25% CaCl₂ (% p/p)

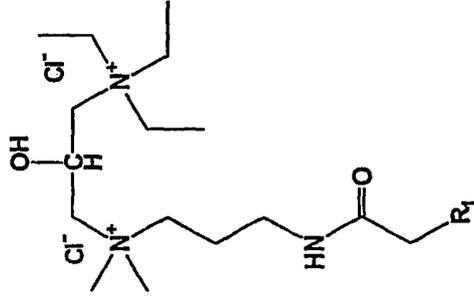
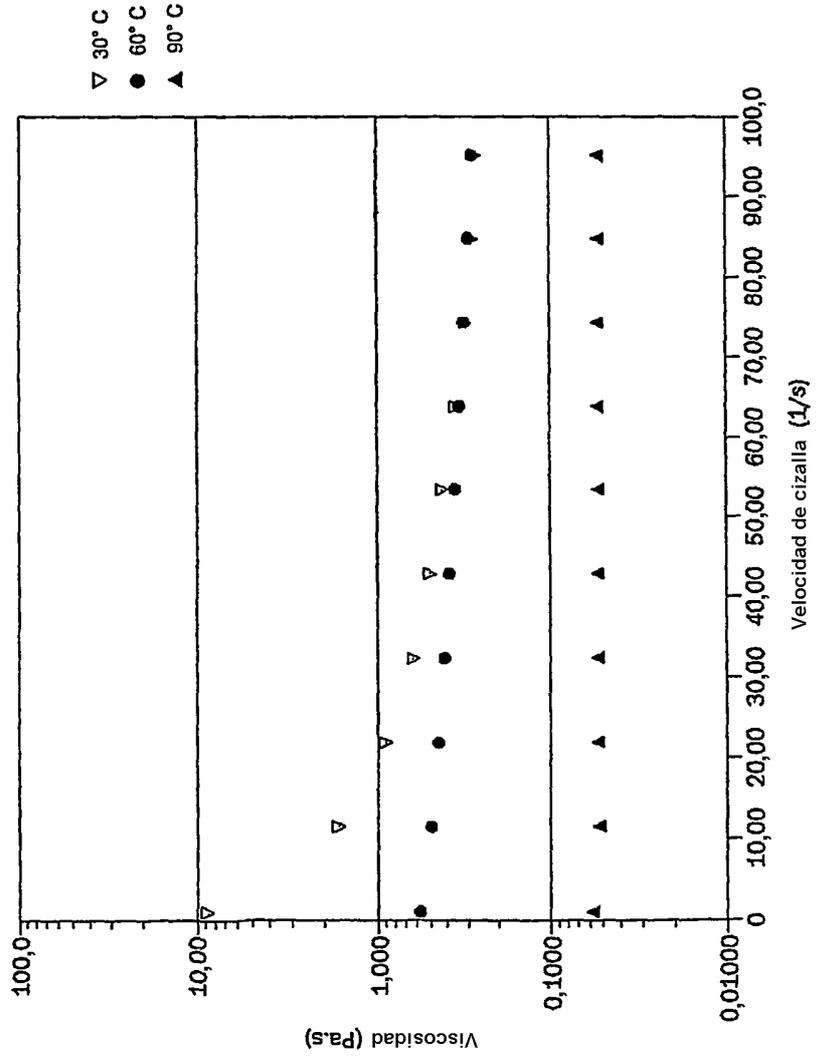


Figura 12b

Figura 12c

Curvas de flujo :
2,5% BQ en 25% CaBr₂ (% p/p)

- ▽ 30° C
- 60° C
- ▲ 90° C

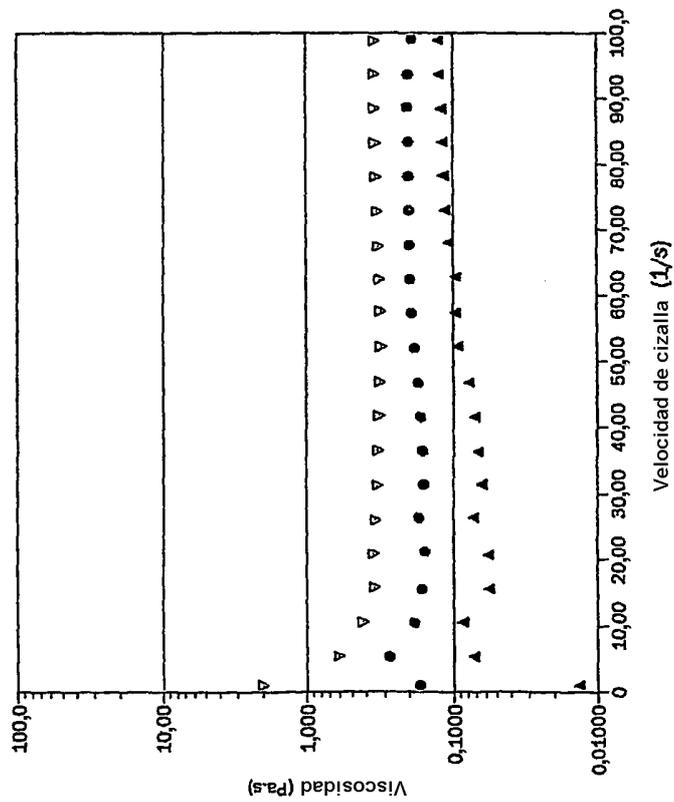


Figura 12d

Curvas de flujo :
2,75% BQ en 6% CaBr₂ (% p/p)

- ▽ 30° C
- 60° C
- ▲ 90° C

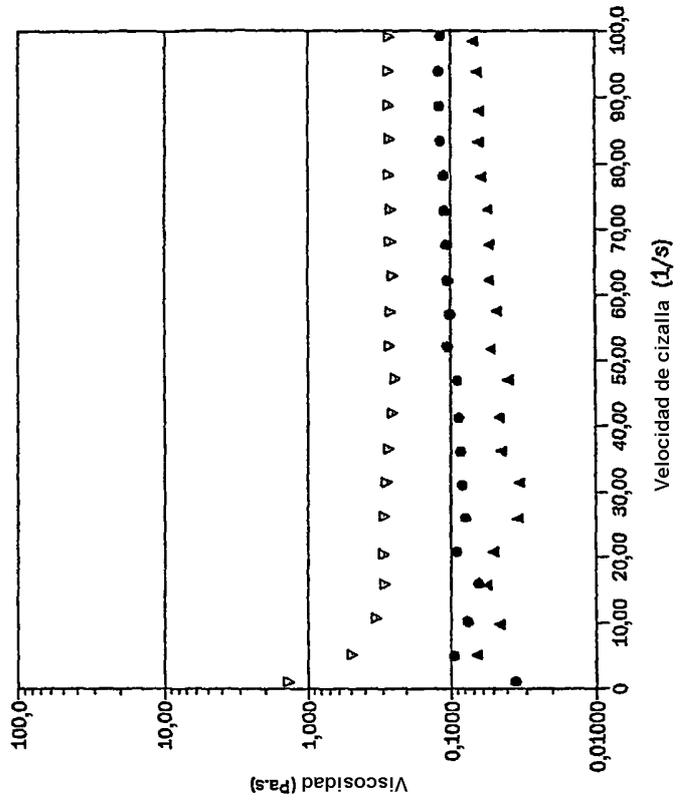


Figura 13a

Curvas de flujo :

3% de PCC en agua desionizada (% en peso)

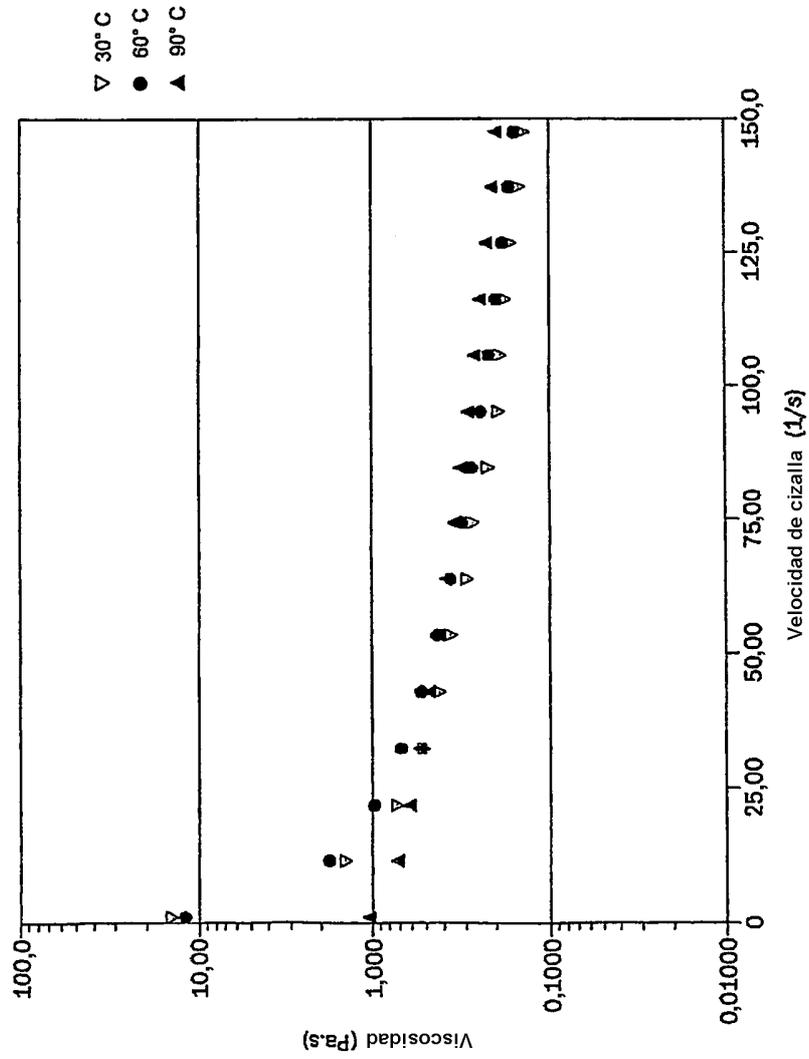
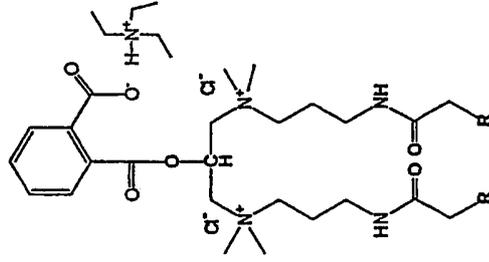


Figura 13b



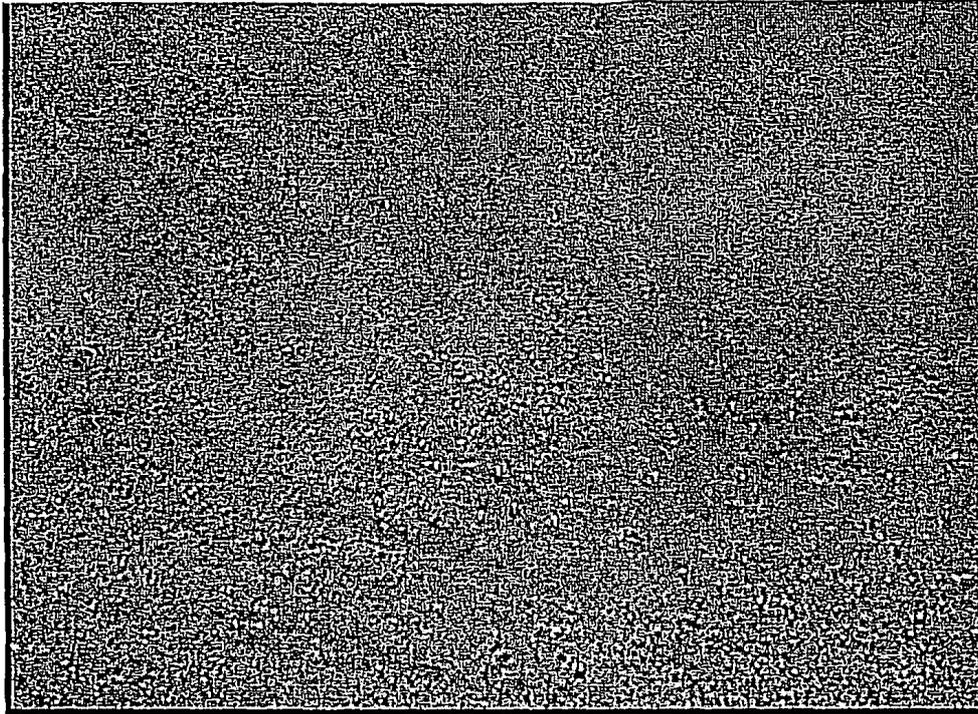


Figura 14



Figura 15