



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 460 620

(51) Int. CI.:

C09K 8/584 (2006.01) C09K 8/60 (2006.01) C11D 1/00 (2006.01) C07F 9/02 (2006.01) C07C 315/00 (2006.01) C09K 8/68 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 05.10.2005 E 10167762 (3) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 16.04.2014 EP 2246407
- (54) Título: 2-Hidroxi-3-alcoxipropil sulfuros, sulfonas, y sulfóxidos: nuevos agentes tensioactivos
- (30) Prioridad:

08.10.2004 US 961763

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 14.05.2014

(73) Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%) 7201 Hamilton Boulevard Allentown, PA 18195-1501, US

(72) Inventor/es:

LAL, GAURI SANKAR; RAYMOND, WILLIAMS RENE EDOUARD; YACOUB, KHALIL y PAULSEN, EVELYN JENNIFER LIN

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

DESCRIPCIÓN

2-Hidroxi-3-alcoxipropil sulfuros, sulfonas, y sulfóxidos: nuevos agentes tensioactivos

5 Esta invención se refiere a composiciones tensioactivas. Más concretamente, se refiere a aductos de tioles con glicidiléteres y su uso para reducir la tensión superficial en sistemas con una base acuosa.

Antecedentes de la invención

La capacidad para reducir la tensión superficial del agua tiene una gran importancia en la aplicación de formulaciones con una base acuosa debido a que la tensión superficial se traduce en un aumento de humedad del sustrato durante su uso. Los ejemplos de las composiciones con una base acuosa que requieren buena humectabilidad se incluyen tintas, adhesivos, soluciones humectantes para impresión litográfica, composiciones de limpieza, fluidos para metalurgia, formulaciones agrícolas, composiciones para limpieza de componentes electrónicos y procesamiento de semiconductores, productos para el cuidado personal, y formulaciones para procesamiento textil y aplicaciones para campos petrolíferos. La reducción de la tensión superficial en los sistemas con una base acuosa se logra generalmente a través de la adición de tensioactivos, que dan como resultado aumento de la cobertura de superficie, menos defectos, y una distribución más uniforme. La tensión superficial en equilibrio (TSE) es importante cuando el sistema está en reposo, mientras que la tensión superficial dinámica (TSD) proporciona una medida de la capacidad de un tensioactivo para reducir la tensión superficial y proporcionar humectación en condiciones de aplicación de alta velocidad.

La importancia de la capacidad de un tensioactivo para lograr una baja tensión superficial a bajos niveles de uso, la capacidad para afectar al funcionamiento de formación de espuma, y la capacidad del tensioactivo para proporcionar una emulsificación y una solubilización eficaces tienen todas una importancia industrial considerable, como será bien apreciado en la técnica. Y, aunque es importante la eficacia de la reducción de la tensión superficial en equilibrio para algunas aplicaciones, otras aplicaciones pueden requerir la reducción de la tensión superficial tanto en equilibrio como dinámica.

Las características de formación de espuma de un tensioactivo también son importantes debido a que pueden ayudar a definir aplicaciones para las cuales podría ser adecuado el tensioactivo. Por ejemplo, la espuma puede ser deseable para aplicaciones tales como la flotación y limpieza de minerales. Por otro lado, en los revestimientos, las artes gráficas y las aplicaciones para adhesivos, la espuma no es deseable debido a que puede complicar la aplicación y conducir a la formación de defectos. Estas características de formación de espuma son frecuentemente un parámetro de funcionamiento importante.

La amplia variedad de aplicaciones para las cuales se utilizan los tensioactivos, y la variación resultante en los requerimientos de funcionamiento, dan como resultado la necesidad de un número correspondientemente grande de tensioactivos adaptados a estas diversas demandas de funcionamiento, y la necesidad de métodos adecuados para su elaboración.

En LiebigsAnnalen, núm. 8, 1995, páginas 1467-1470 se describe el uso de $C(C_6H_5)_3$ -SH (19 átomos de carbono) para la preparación de sulfuros.

45 En el documento US-A4036974 se describe el uso de mercaptanos lineales o cíclicos para la preparación de sulfuros.

En el documento GB-A-1394354 se describe el uso de HS-CH₂-CH(OH)-CH₂(OH) para la preparación de sulfonas.

50 En Journal of Organic Chemistry de la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas, vol. 6, núm. 2, 1970, páginas 214-219 se describe el uso de alquil-mercaptanos para la preparación de sulfonas.

En Journal of Organic Chemistry, vol. 55, núm. 8, 1990, páginas 2536-2542 se describe el uso de HS-Ph para la preparación de sulfuros.

Compendio de la invención

En un primer aspecto, la invención proporciona una composición que incluye un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)

 $R_4OCH_2CH(OH)CR_2R_3ZR_1$ (I).

de acuerdo con la reivindicación 1.

2

55

60

25

En un segundo aspecto, la invención proporciona un método para preparar un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) anterior, de acuerdo con la reivindicación 7.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una formulación que incluye entre 0,1 y 99,9% en peso en total de uno o más ingredientes seleccionados entre tensioactivos y agentes humectantes distintos de los que están de acuerdo con la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 12.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método para perforar, finalizar, cementar, estimular, fracturar, acidular, o trabajar sobre pozos subterráneos, incluyendo la etapa de inyectar en el pozo un fluido que contiene uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (I) como se define en el tercer aspecto de la invención de acuerdo con la reivindicación 13.

En un quinto aspecto, la invención proporciona un método para tratar una corriente producida de petróleo o gas a partir de una formación que porta petróleo y gas, incluyendo la etapa de inyectar en la corriente producida un fluido que contiene uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (I) como se define en el tercer aspecto de la invención de acuerdo con la reivindicación 14.

Descripción detallada de la invención

5

10

15

50

55

60

La invención se refiere a composiciones de tensioactivos novedosas que son capaces de reducir eficazmente la tensión superficial dinámica y/o en equilibrio de sistemas acuosos, y/o afectar al funcionamiento de formación de espuma de tales sistemas. Las composiciones incluyen 2-hidroxi-3-alcoxipropil- sulfuros, sulfonas, y sulfóxidos, de acuerdo con la siguiente fórmula (I), en donde Z representa S, SO, y SO₂, respectivamente.

$$R_4OCH_2CH(OH)CR_2R_3ZR_1 \qquad \qquad (I)$$

 R_1 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo, y alcarilo lineales, ciclicos y ramificados, en donde cualquiera de estos radicales está sustituido con sustituyentes fosfo (- PO_3H_2).

- Una manera de formar los compuestos de fórmula (I) es abriendo el anillo epóxido de un glicidiléter con un tiol (es decir un mercaptano) de fórmula R₁-SH (en el caso en el que Z = SO o SO₂) mediante la oxidación del sulfuro resultante. Los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) también se pueden elaborar mediante la reacción de glicidiléteres con mercaptanos que contienen más de un grupo SH, por ejemplo SH(CH₂)₂O(CH₂)₂SH, SH(CH₂)_mSH (m = 2-4), y R(O(C₃H₆O)_pCH₂CHOHCH₂SH)₃ también están incluidos en esta invención. Uno o más de los grupos
 SH puede reaccionar con un glicidiléter. De este modo R₁ puede ser -(CH₂)₂O(CH₂)₂T; -(CH₂)_mT; y -CH₂CH(OH)CH₂(C₃H₆O)_pO-R(O(C₃H₆O)_pCH₂CHOHCH₂T)₂; en donde m es un número entero de 2 a 4, p es 1 o 2; T
- es SH y R es un segmento basado en trimetilolpropano o glicerol. El término "segmento basado en trimetilolpropano o glicerol" se refiere a un grupo R que representa cualquiera de trimetilolpropano o glicerol que ha sido convertido en un triéter. Los compuestos tiólicos R₁-SH descritos anteriormente son todos asequibles comercialmente, o se pueden elaborar por medio de mecanismos sintéticos conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de los tioles adecuados para su uso de acuerdo con la invención incluyen 2-mercaptoetanol, 1-tioglicerol, 1-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol, 3-mercapto-2-butanol, 4-mercapto-1-butanol, octanotiol, dodeciltiol, etanoditiol, 1,4-butanoditiol, bis(etanotiol)éter.
- 45 R₂ y R₃ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H, CH₃, grupos alquilo, alquenilo lineales y ramificados que tienen de uno a tres átomos de carbono.

Cada R₄ es independientemente un radical alquilo, alquenilo, arilo, o aralquilo C₃-C₃₀, y puede ser ramificado, lineal, o cíclico. También puede ser un radical tal que porta un grupo carbonilo, especialmente un ácido carboxílico, éster, o amida, y/o uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S, y N. Tales radicales pueden estar en cualquier ubicación en R₄.

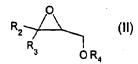
 R_4 puede ser también un radical glicoléter de fórmula $R_5(OCH_2CH_2)_{q^-}$, un radical aminoetileno de fórmula $R_5(NHCH_2CH_2)_{q^-}$, o un radical tioéter de fórmula $R_5(CH_2)_{q^-}$, en donde R_5 es H o alquilo C1-C12 lineal y q es un número entero de 1 a 15. Los glicoléteres descritos anteriormente son todos asequibles comercialmente, o se pueden elaborar por medio de mecanismos sintéticos conocidos por los expertos en la técnica. De este modo, aunque el término "2-hidroxi-3-alcoxipropilo" se utiliza para simplificar para describir los sulfuros, las sulfonas, y los sulfóxidos de esta invención, se pueden utilizar grupos distintos de alquilo para el grupo R_4 en el oxígeno del éter en la posición 3 del grupo propilo. Los ejemplos no limitantes de los grupos R_4 adecuados incluyen butilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, fenilo, cresilo (cualquier isómero, especialmente orto o para, anclado a cualquier posición del anillo o al oxígeno fenólico), y mezclas de los mismos. Típicamente, el grupo R_4 será uno o más de butilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, y tetradecilo.

Se pueden emplear mezclas de glicidiléteres de manera que la mezcla contenga glicidiléteres que tengan dos o más

grupos R_2 , R_3 , y/o R_4 diferentes. Los ejemplos de los glicidiléteres adecuados incluyen, pero no se limitan a, butilglicidiléter, hexilglicidiléter, octilglicidiléter, nonilglicidiléter, decilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, dodecilglicidiléter, tetradecilglicidiléter, hexadecilglicidiléter, octadecilglicidiléter, fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, y similares, y mezclas de los mismos. Los glicidiléteres más preferidos son butilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, glicidiléteres C8-C10, y alquilglicidiléteres C12-C14.

Preparación de los Compuestos de Fórmula (I)

Los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) se pueden preparar por medio de cualquier método conocido en la técnica de la química orgánica sintética. En una realización ilustrativa de la invención, éstos se pueden preparar por medio de la reacción de un mercaptano R_1 -SH con un glicidiléter de acuerdo con la fórmula (II), en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 se definen como antes, R_4 en donde R_5 en donde R_7 con un glicidiléter de acuerdo con la fórmula (II), en donde R_7 en donde R



5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

Los compuestos en donde Z es SO o SO₂ se pueden preparar mediante oxidación del correspondiente compuesto donde Z es S, utilizando cualquier oxidante y mecanismo de oxidación conocidos en la técnica. En una realización ilustrativa de la invención, la oxidación se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno, pero se pueden utilizar otros métodos.

La cantidad de glicidiléter utilizado en la reacción es típicamente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5 moles por mol de mercaptano, más típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 moles, aún más típicamente de aproximadamente 1 moles, y lo más típicamente de aproximadamente 1 moles por mol de mercaptano. También se pueden emplear mezclas de éteres de glicidilo y/o mezclas de mercaptanos.

Para preparar los compuestos de acuerdo con la fórmula (I), el mercaptano se puede hacer reaccionar (aducción) con el glicidiléter, que puede estar opcionalmente disperso en un medio de reacción que incluye un diluyente, que incluye opcionalmente un catalizador, a una temperatura suficientemente alta con el fin de proporcionar una velocidad de reacción conveniente y suficientemente baja como para evitar la formación de subproductos significativa. Por "disperso", se quiere significar que el glicidiléter se suspende en el medio, se disuelve en él, o una combinación de éstos. La temperatura de reacción puede encontrarse en el intervalo de aproximadamente 50 ° C a aproximadamente 150 ° C, preferiblemente de aproximadamente 50 ° C a aproximadamente 130 ° C, y más preferiblemente de aproximadamente 60 ° C a aproximadamente 120 ° C. Las condiciones óptimas dependerán de los reactivos específicos, la configuración del reactor, los disolventes empleados y otras variables. Se pueden utilizar una variedad de diluyentes para la reacción, incluyendo líquidos en los que uno o más de los reaccionantes son esencialmente insolubles. Más típicamente, un diluyente (si se utiliza) será un material que es un disolvente para uno o más de los reaccionantes. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, isopropanol, etanol, metanol, acetonitrilo, etilenglicol, propilenglicol, combinaciones de agua y acetonitrilo, combinaciones de agua y metanol, combinaciones de agua e isopropanol, combinaciones de agua y etanol, y mezclas de los mismos. Típicamente, se utiliza isopropanol.

Usos de los compuestos de Fórmula (I)

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden incluir una variedad de otros ingredientes adaptados para complementar la utilidad de los compuestos de fórmula (I) en cualquiera de varias aplicaciones. Las propiedades de funcionamiento de tales productos se pueden optimizar para una aplicación específica mediante la modificación apropiada de la estructura del sulfuro y la elección de los sustituyentes R1, R2, R3, y R4. Tal optimización es rutinaria, y se encuentra dentro de la capacidad de la persona con conocimiento práctico normal en la técnica en el área de aplicación concreta. Por lo tanto la manipulación de estas variables proporciona compuestos que pueden ser útiles como emulsionantes o detergentes, agentes humectantes, agentes espumantes, desespumantes, modificadores de la reología o espesantes asociativos, dispersantes, y similares. Como tales, estos compuestos pueden ser útiles en aplicaciones tales como revestimientos, tintas, adhesivos, formulaciones agrícolas, soluciones humectantes, decapantes fotorresistentes y reveladores, champús y detergentes, y otras composiciones de limpieza. Los compuestos también pueden encontrar uso en aplicaciones de exploración, desarrollo y producción de yacimientos petrolíferos tales como los procedimientos de recuperación, fractura y estimulación mejoradas de petróleo, y operaciones de perforación y cementación, y pueden ser útiles también en distintas operaciones textiles de procesamiento en húmedo, tales como el teñido de fibras y el desgrase de fibras y ebullición en autoclave. Los principios de formulación generales que gobiernan cada una de estas aplicaciones son bien conocidos en las técnicas respectivas, y no es necesaria una descripción detallada de las numerosas áreas de aplicación y métodos para incorporar los compuestos de esta invención a dichas formulaciones para su incorporación efectiva en las mismas. Sin embargo, como una indicación del amplio espectro de usos posibles para los compuestos de acuerdo con la invención, las formulaciones ilustrativas, pero no limitantes se exponen a continuación para numerosas áreas de aplicación.

Los términos "con una base acuosa", "portado por agua", "acuoso" o "medio acuoso", o "portador acuoso" según se utiliza en la presente memoria se refiere a sistemas en los que el medio dispersante disolvente o líquido comprende al menos 50% en peso de agua, preferiblemente al menos 90% en peso, y más preferiblemente al menos 95% en peso de agua. El medio dispersante puede consistir esencialmente en agua, es decir, puede no tener disolventes añadidos, o también puede contener disolventes.

En términos generales, los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) se pueden utilizar en una amplia gama de formulaciones que incluyen un segundo componente, de tal manera que la aplicación del segundo componente beneficia a las propiedades tensioactivas proporcionadas por el material de fórmula (I). Se debe entender que, aunque los componentes de una mezcla de reacción de síntesis de pre- o post-preparación para la preparación de los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) pueden estar presentes, éstos no cuentan como parte del segundo componente para los fines de esta invención. Tales materiales pueden incluir, por ejemplo, sales simples, disolventes, catalizadores, precursores orgánicos, reactivos, productos secundarios y subproductos relacionados con la preparación del compuesto de fórmula (I), no son parte del segundo componente. Típicamente, pero no necesariamente, la cantidad en peso del segundo componente en una formulación será mayor que la del compuesto o los compuestos de fórmula (I).

Las formulaciones que contienen compuestos de acuerdo con la fórmula (I) de acuerdo con la invención se construyen típicamente de manera que sean líquidas a 25°C. Son típicamente acuosas, pero no se necesita que lo sean. El segundo componente puede consistir en uno o más materiales seleccionados entre materiales orgánicos no volátiles e inorgánicos no volátiles, y mezclas de éstos. Según se utiliza en la presente memoria, el término "no volátil" significa que el material indicado puede no hervir, o hervir a una temperatura de al menos 150°C a una presión de 1,033 kg/cm². Por lo tanto, aunque los disolventes típicos de bajo punto de ebullición se pueden incluir en la formulación, no constituyen una parte del segundo componente.

Los ejemplos típicos no limitantes de los materiales no volátiles se proporcionan en las formulaciones ilustrativas proporcionadas más adelante. Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden incluir formulaciones listas para su uso, o productos concentrados. Cualquiera de estos puede ser diluido adicionalmente al utilizarlos. Así, la concentración de uno o más compuestos de fórmula (I) en una composición de acuerdo con la invención puede variar a lo largo de un amplio intervalo. Típicamente se encontrará entre 0,001 y 45% en peso de la formulación, aunque en algunos casos la cantidad puede ser tan baja como 0,00001% en peso. En muchos casos las composiciones en el extremo superior de este intervalo de concentración se diluirán durante o antes de su uso en la aplicación prevista, aunque esto no se requiere en todas las aplicaciones.

Mediante el uso de los compuestos de fórmula (I), es posible reducir la tensión superficial en una composición portada por agua o un proceso industrial. De este modo, la invención proporciona composiciones acuosas que comprenden tales compuestos, en donde el tensioactivo proporciona unas buenas propiedades humectantes cuando se utiliza en una cantidad eficaz como tensioactivo. Por ejemplo, la cantidad de tensioactivo que es eficaz para proporcionar propiedades de humectación mejoradas de un compuesto orgánico con una base acuosa que contiene la composición puede variar desde 0,00001 a 5% en peso, preferiblemente de 0,0001 a 3% en peso, y lo más preferiblemente 0,001-3% en peso, basándose en el peso total de la formulación. La cantidad más favorable variará de una aplicación a otra, dependiendo de la cantidad y tipo de otras especies presentes en la formulación que son capaces de afectar a las propiedades de la espuma y al rendimiento de humectación, por ejemplo, polímeros de látex.

Una formulación de revestimiento con una base acuosa típica que incluye los tensioactivos de la invención puede incluir los siguientes componentes en un medio acuoso, típicamente de 30 a 80% de sólidos:

Formulación de Recubrimiento con una Base Acuosa Típica

5

20

25

30

35

40

45

0 a 50% en peso	Dispersante de Pigmento/Resina Molida				
0 a 80% en peso	Pigmentos Coloreados/Pigmentos Extensores/Pigmentos anticorrosivos/Otros tipos de pigmentos				
5-99,9% en peso	Resinas Portadas por Agua/Dispersables en Agua/Solubles en agua				
0 a 30% en peso	Aditivos de Deslizamiento/Antimicrobianos/Coadyuvantes de Procesamiento/Antiespumantes				
0 a 50% en peso	o Disolventes de Coalescencia u otros				
0,01 a 10% en peso	Tensoactivo/Humectante/Agentes de Flujo y Nivelación, que no sean el Compuesto de Fórmula (I)				

0,001	а	5%	en	Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)
peso				

Una composición de tinta con una base acuosa típica que incluye los tensioactivos de la invención puede incluir los siguientes componentes en un medio acuoso con un contenido de 20 a 60% de sólidos (es decir, sin incluir el disolvente de coalescencia):

Composición de Tinta con una Base Acuosa Típica

1-50% en peso	Pigmento	
0 a 50% en peso	Dispersante de Pigmento/Resina Molida	
0 a 50% en peso	Base de arcilla en el vehículo de solución de resina apropiado	
5-99,9% en peso	Resinas Portadas en agua/Dispersables en Agua/Solubles en Agua	
0 a 30% en peso	Disolventes de Coalescencia	
0,01 a 10% en peso	Tensoactivo/Agentes Humectantes, distintos del Compuesto o los Compuestos de fórmula (I)	
0,01 a 10% en peso	Coadyuvantes de elaboración/Antiespumantes/Agentes Solubilizantes	
0,001 a 5% en peso	Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	

Una composición agrícola con una base acuosa típica que incluye los tensioactivos de la invención puede incluir los siguientes componentes en un medio acuoso con 0,01 a 80% de los siguientes ingredientes:

Composición Agrícola con una Base Acuosa Típica

Composición Agricola con una base Acaosa Típica		
0,1-50% en peso	Plaguicida o Agente Modificador del Crecimiento Vegetal	
0,01 a 10% en peso	Tensioactivos, distintos del Compuesto o los Compuestos de Fórmula (I)	
0 a 5% en peso	Colorantes	
0 a 20% en peso	Espesantes/Estabilizantes/Co-tensioactivos/Inhibidores de Gel/Antiespumantes	
0 a 25% en peso	Agente Anticongelante (por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol)	
0,001 a 5% en peso	Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	

Una composición de solución humectante típica para impresión planográfica que incluye los tensioactivos de la invención puede incluir los siguientes componentes:

Solución Humectante Típica para Impresión Planográfica

Solucion numectante ripica para impresion Flanografica			
0,05 a 10% en peso	Macromolécula Formadora de película soluble en agua		
1 a 25% en peso	Alcohol C2-C12, glicol, o poliol (soluble en agua, o soluble debido al uso de un co-disolvente)		
0,01 a 20% en peso	Ácido orgánico soluble en agua, ácido inorgánico, o una sal de estos		
30 a 98.9wt%	Agua		
0,001 a 5% en peso	Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)		

Un limpiador de superficies duras típico que incluye los tensioactivos de la invención puede incluir los siguientes componentes:

Limpiador de Superficies Duras Típico

0 a 25% en peso *	Tensioactivo aniónico
0 a 25% en peso *	Tensioactivo catiónico
0 a 25% en peso *	Tensioactivo no iónico (p. ej., alcoxilatos de alcohol, etc.)
0 a 20% en peso	agente quelante (EDTA, citrato, tartrato, etc.)
0 a 20% en peso *	Disolvente (éter de glicol, alcoholes inferiores, etc.)
0,001 a 25% en peso	Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)

5

10

0 a 2% en peso	Colorante, fragancia, conservante, etc.		
0 a 40% en peso *	Hidróxido de metal alcalino		
Resto hasta 100% en peso	Agua, y opcionalmente otros ingredientes		
* Para totalizar, combinados, entre el 0,1 y el 99% en peso.			

Una composición de revelador fotosensible o de limpieza de componentes electrónicos con una base acuosa típica que incluye los tensioactivos de la invención puede incluir los siguientes componentes:

Composición de Revelador Fotosensible con una base acuosa típica

0,1 a 3% en peso	Hidróxido de tetrametilamonio
0 a 4% en peso	Resina fenólica
92,5 a 99,9% en peso	Agua
0,001 a 5% en peso	Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)

Un fluido para metalurgia típico que incluye los tensioactivos de la invención puede incluir los siguientes componentes:

Formulación Líquida Sintética para Metalurgia Típica

Tormalación Elquida Officetica para Metalargia Tipica			
2,5 a 10% en peso	Copolímero en bloque u otro agente emulsionante		
10 a 25% en peso	Alcanolamina		
2 a 10% en peso	Monoácido Orgánico		
0 a 5% en peso	Diácido orgánico		
40 hasta 84,4% en peso	Agua		
1 a 5% en peso	Biocida		
0,001 a 5% en peso	Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)		

Los tensioactivos también se utilizan en una amplia variedad de productos en las áreas del cuidado personal y de limpieza del hogar e industrial. Los tensioactivos de la presente invención se pueden usar en cualquiera de estas formulaciones para proporcionar uno o más beneficios, dependiendo la estructura exacta del compuesto tensioactivo de las características de funcionamiento específicas requeridas para una aplicación concreta. Las formulaciones típicas utilizadas en estos mercados son descritas en el libro de Louis Ho Tan Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products: A Complete Guide to Product Development (Champaign, IL: AOCS Press, 2000) así como en otros libros, bibliografía, formularios de productos, etc. familiares para los expertos en la técnica. Unas pocas formulaciones de ejemplos representativas se describen aquí como ilustraciones. Por ejemplo, un agente de enjuague para su uso en el lavado de vajillas automático doméstico o en el lavado y desinfección industrial e institucional, puede tener los ingredientes descritos a continuación.

Formulación Coadyuvante de Enjuague Típica

Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 45% en peso
El tensioactivo no iónico distinto de un compuesto de Fórmula (I) (por ejemplo, alcohol o alcoholes alcoxilados, copolímeros en bloque alcoxilados, etc.)	0 a 45% en peso
Hidrótropo (p. ej., xilenosulfonato de sodio, toluenosulfonato de sodio, tensioactivo o tensioactivos aniónicos, tensioactivo o tensioactivos anfóteros, etc.)	0 a 10% en peso
Alcohol isopropílico o alcohol etílico	0 a 10% en peso
Quelante (p. ej., ácido cítrico, etc.)	5 a 20% en peso
Agua, y opcionalmente otros ingredientes	Resto hasta 100% en peso

5

10

15

Formulación Detergente de Lavandería en Polvo Típica

Material	Cantidad en peso en la Formulación Convencional	Cantidad en peso en la Formulación Concentrada
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 5% en peso	0,001 a 15% en peso
Tensioactivo o tensioactivos detergentes (p. ej., tensioactivos aniónicos, alcoxilatos de alcohol, etc.)	0,1 a 30% en peso	0,1 a 50% en peso
Reforzante/co-reforzante (zeolitas, fosfatos de carbonato de sodio, etc.)	25 a 50% en peso	25 a 60% en peso
Blanqueador y activador de blanqueo (perboratos, etc.)	0 a 25% en peso	0 a 25% en peso
Otros aditivos (perfumes, enzimas, hidrótropos, etc.)	0 a 7% en peso	1 a 10% en peso
Cargas (sulfato de sodio, etc.)	5 a 35% en peso	0 a 12% en peso

Formulación Detergente de Lavandería Líquida Acuosa Típica

Material	Cantidad en peso en la formulación convencional	Cantidad en peso en la formulación concentrada
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 25% en peso	0,001 a 30% en peso
Tensioactivo o tensioactivos detergentes (p. ej., tensioactivos aniónicos, alcoxilatos de alcohol, etc.)	0 a 35% en peso	0 a 65% en peso
Reforzante/co-reforzante (citrato, tartrato, etc.)	3 a 30% en peso	0 a 36% en peso
Otros aditivos (perfumes, colorantes, etc.)	0,1 a 5% en peso	1 a 5% en peso
Agua y otros disolventes (p. ej., alcoholes inferiores)	5 a 75% en peso	1-56% en peso

Formulación Detergente de Lavandería Líquida No Acuosa Típica

5

Material	Cantidad en peso
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 30% en peso
Tensioactivo o tensioactivos detergentes (p. ej., tensioactivos aniónicos, alcoxilatos de alcohol, óxidos de amina; etc.)	0,1 a 42% en peso
Reforzante/co-reforzante (zeolitas, carbonato de sodio, fosfatos, sales de citrato o tartrato, etc.)	25 a 60% en peso
Blanqueador y activador de blanqueo (perboratos, etc.)	0 a 20% en peso
Coadyuvantes anti-redepósito (carboximetilcelulosa de sodio, etc.)	0,5 a 5% en peso
Otros Aditivos (perfumes, enzimas, etc.)	0 a 5% en peso
Polialquilenglicol	0 a 50% en peso

Formulación de Lavandería Industrial e Institucional de 2 Componentes Típica

i officiación de Lavanderia industrial e instituciónal de 2 componentes ripica		
	Cantidad en peso de material en cada paquete	
Paquete A		
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 20% en peso	
Tensioactivo o Tensioactivos detergentes (p. ej., tensioactivos aniónicos, alcoxilatos de alcohol, etc.)	0 a 20% en peso	
Coadyuvantes Anti-redepósito (carboximetilcelulosa de sodio, etc.)	0,01 a 2% en peso	
Agua, y opcionalmente otros ingredientes	Resto hasta 100% en peso	
Paquete B		
Silicato de sodio	5 a 10% en peso	

ES 2 460 620 T3

	Cantidad en peso de material en cada paquete
Paquete A	
Metasilicato de sodio	0 a 30% en peso
Pirofosfato de tetrapotasio	0 a 10% en peso
hidróxido de potasio	0 a 35% en peso
carbonato de potasio	0 a 15% en peso
Agua, y opcionalmente otros ingredientes	Resto hasta 100% en peso
Razón de Mezcla Paquete A:Paquete B	01:02-01:04

Formulación de Champú o de Lavado Corporal Líquida Típica

Material	Cantidad en peso
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 5% en peso
Tensioactivo o tensioactivos aniónicos (p. ej., laurilsulfato de sodio o de amonio, lauril sulfato de sodio o de amonio, etc.)	0,1 a 30% en peso
Co-tensioactivo o co-tensioactivos anfóteros (p. ej., cocoamidopropilbetaína, etc.)	0 a 20% en peso
Tensioactivo no iónico distinto de un compuesto de Fórmula (I) (p. ej., alcoxilatos de alcohol, ésteres de sorbitán, alquil-glucósidos, etc.)	0 a 20% en peso
Polímeros catiónicos (p. ej., policuaternio, etc.)	0 a 5% en peso
Otros aditivos (perfumes, colorantes, aceites, opacificantes, conservantes, quelantes, hidrótropos, etc.)	0 a 15% en peso
Espesantes poliméricos (p. ej., poliacrilato, etc.)	0 a 2% en peso
Aceites acondicionadores (p. ej., aceite de girasol, vaselina, etc.)	0 a 10% en peso
Ácido cítrico	0 a 2% en peso
Cloruro de amonio o cloruro de sodio	0 a 3% en peso
Humectantes (p. ej., Propilenglicol, glicerina, etc.)	0 a 15% en peso
Diestearato de glicol	0 a 5% en peso
Cocoamida (es decir cocoamida MEA, cocoamida MIPA, PEG-5 Cocoamida, etc.)	0 a 10% en peso
Dimeticona	0 a 5% en peso
Alcohol behenílico	0 a 5% en peso
Agua, y opcionalmente otros ingredientes	Resto hasta 100% en peso

Formulación Acondicionadora del Cabello Típica

Material	Cantidad en peso	
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 10% en peso	
Tensioactivo no iónico distinto de un compuesto de Fórmula (I), y/o alcohol o alcoholes grasos (p. ej., alcohol estearílico, etc.)	0,1 a 10% en peso	
Tensioactivo o tensioactivos catiónicos (p. ej., cloruro de cetrimonio, etc.)	0 a 10% en peso	
Tensioactivos aniónicos (p. ej., TEA-dodecilbencenosulfonato, etc.)	0 a 5% en peso	
Siliconas (p. ej., dimeticona, dimeticonal, etc.)	0 a 5% en peso	
Polímeros catiónicos (p. ej., policuaternio, etc.)	0 a 10% en peso	
Otros aditivos (perfumes, colorantes, aceites, opacificantes, conservantes, quelantes,	0 a 10% en peso	

Material Cantidad en p		
hidrótropos, etc.)		
Polímeros espesantes (p. ej. hidroxietilcelulosa, poliacrilatos, etc.)	0 a 5% en peso	
Cloruro de potasio, de amonio o de sodio 0	a 5% en peso	
Humectante (p. ej., propilenglicol, etc.)	0 a 5% en peso	
Pantenol	0 a 2% en peso	
Agua, y opcionalmente otros ingredientes	Resto hasta 100% en peso	

Formulación de Protector Solar Acuosa Típica

Material	Cantidad en peso
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	hasta 30% en peso
Polietilenglicol (p. ej., PEG-8, etc.)	0 a 30% en peso
Agentes protectores solares activos (p. ej. metoxicinamato de octilo, azobenzona, homosalato, salicilato de octilo, oxibenzona, octocrileno, butilmetoxidibenzoilmetano, octiltriazona, etc.)	1 a 30% en peso
Ésteres y emolientes (p. ej., dimeticona, metilparabeno, propilparabeno, polisorbatos, etc.)	0 a 20% en peso
Polímeros espesantes (p. ej. acrilatos/polímero entrecruzado de acrilato de alquilo C10-30, copolímero de PVP/hexadeceno, etc.)	0 a 20% en peso
Otros Aditivos (perfumes, colorantes, aceites, opacificantes, conservantes, quelantes, etc.)	0 a 15% en peso
Disolvente/hidrótropos (p. ej., propilenglicol, alcohol bencílico, éter dicaprílico, etc.)	0 a 20% en peso
Trietanolamina	0 a 5% en peso
Agua, y opcionalmente otros ingredientes	Resto hasta 100% en peso

Formulaciones de Mezcla para Cemento

5

10

15

Las mezclas de cemento pueden ser de cualquiera de varios tipos, incluyendo superplastificante, plastificante, acelerante, retardador del fraguado, incorporadores de aire, resistentes al agua, inhibidores de la corrosión, y de otros tipos. Tales mezclas se utilizan para controlar la trabajabilidad, la sedimentación y propiedades finales (resistencia, impermeabilidad, durabilidad y resistencia con sales a la congelación/descongelación, etc.) de los productos cementosos tales como hormigones, morteros, etc. Las mezclas normalmente se proporcionan en forma de soluciones acuosas y se pueden añadir al sistema cementoso en algún punto durante su formulación. Los tensioactivos de esta invención pueden proporcionar humectación, control de espuma, flujo y nivelación, reducción de agua, inhibición de la corrosión, alta tolerancia a la fuerza iónica y compatibilidad, y otros beneficios cuando se utilizan en tales sistemas.

Ingredientes Ilustrativos de la Mezcla de Cemento

Material	Cantidad en peso con respecto al peso de cemento
Compuesto o Compuestos de Fórmula (I)	0,001 a 5% en peso
Agentes solubilizantes (disolvente, hidrótropos, aminas, etc.)*	0 a 10% en peso
Polímeros y/u oligómeros (p. ej. lignosulfonatos, productos condensados de melamina- formaldehído sulfonados, policarboxilatos, oligómeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros y sus derivados, etc.)*	0 a 5% en peso
Aditivos funcionales (antiespumantes, agentes para incorporar o sustraer aire, aditivos de control de pH, inhibidores de la corrosión, retardadores del fraguado, aceleradores, conservantes, etc.) *	0 a 5% en peso

Material	Cantidad en peso con respecto al peso de cemento
Agua	40 a 75%
* Para totalizar, combinados, entre 0,1 y 20% en peso.	

Formulaciones para el Sector del Petróleo y el Gas

Los tensioactivos de esta invención, utilizados solos o como un componente en formulaciones, pueden proporcionar una reducción de la tensión superficial, control de espuma y humectación mejorada en una variedad de aplicaciones dentro de la industria del Petróleo y el Gas. Éstas pueden incluir, por ejemplo, formulaciones para los siguientes usos

En aplicaciones de perforación, los tensioactivos se pueden utilizar en formulaciones para dispersión de arcillas y cortes de perforación, mejora de ROP (velocidad de penetración), emulsificación y desemulsificación, reducción de la humectación superficial y de la tensión superficial, estabilización de esquistos, y mejora de la hidratación o disolución de aditivos sólidos.

En cementación, aplicaciones de estimulación y reparación de pozos, los usos pueden incluir formulaciones para espaciadores, dispersión de cemento, de arrastre de aire y antiespumante, de retardo de la cementación, fluidos de fractura, estimulación de metano de lecho de carbón, reducción de la tensión superficial o interfacial, humectante de aceite/agua, y fluidos de limpieza.

En la producción de petróleo y gas, los usos pueden incluir formulaciones de lavado de la plataforma, antiespumante de crudo, inundación/inyección agua, antiespumante de endulzamiento de gas ácido, separación de aceite/agua, recuperación mejorada de petróleo, e inhibición o dispersión de asfaltenos, hidratos, incrustaciones y ceras.

Los fluidos ilustrativos para perforar, finalizar, cementar, estimular, fracturar, acidular, o trabajar sobre pozos subterráneos, o para mejorar la producción de una formación que porta aceite o gas o tratar el aceite o gas producidos, incluyen típicamente de 0.05 a 10% en peso de un agente tensioactivo de esta invención en un fluido que contiene agua y/o un líquido orgánico, que constituyen típicamente 5 a 99,85% en peso del fluido. El líquido orgánico es típicamente un producto derivado del petróleo, aunque no tiene por qué serlo, y puede incluir por ejemplo el petróleo bruto o cualquiera de los aceites base de lodo de perforación que se describen a continuación. Si se incluye agua, puede ser de una fuente de agua dulce, agua de mar, o salmuera, o puede ser proporcionada por la inclusión de un ácido mineral acuoso tal como ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, etc. Los fluidos para tales aplicaciones usualmente incluyen también entre 0,1 y 80% en peso en total de uno o más ingredientes seleccionados de entre agentes de carga, agentes de viscosidad, dispersantes, aceites base de lodo de perforación, emulsionantes, sales solubles, cementos, agentes apuntalantes, ácidos minerales, ácidos orgánicos, biocidas, desespumantes, desemulsionantes, inhibidores de corrosión, reductores de fricción, inhibidores de hidratos de gases, aditivos de eliminación o de control de sulfuro de hidrógeno, aditivos de control de asfalteno, aditivos de control de parafina y aditivos de control de incrustaciones. Una variedad de materiales específicos son conocidos en la técnica para realizar estas funciones. Los ejemplos no limitantes adecuados de algunos de estos materiales se proporcionan a continuación, y otros resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Agentes de carga: sulfato de bario, hematita, e ilmenita.

Viscosificadores: arcillas (p. ej. bentonita, attapulgita), polímeros solubles en agua (p. ej., goma xantana, guar, polisacáridos, polisacáridos modificados), arcillas organófilas, y polímeros solubles en aceite.

Dispersantes: lignosulfonatos, naftalenosulfonatos, resinas sulfonadas de melamina-formaldehído.

Aceites base de lodo de perforación: diésel, aceite mineral, aceites olefínicos, aceites parafínicos, y ésteres. Emulsionantes: ácidos grasos, amidas grasas, tensioactivos aniónicos y tensioactivos alcoxilados no iónicos.

Sales solubles (p. ej., para el ajuste específico de la gravedad, la estabilización de esquisto, o el control de la presión osmótica): NaCl, NaBr, KCl, KBr, CaCl₂, CaBr₂, ZnCl₂, ZnBr₂, formiato de sodio, formiato de potasio, y formiato de cesio.

Cementos

25

30

35

50

Otros tensioactivos: tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, alquilglucósidos, ésteres fosfato, y tensioactivos fluorados.

Agentes apuntalantes: cerámicas, bauxita sinterizada, arena y arena recubierta con resina.

Ácidos orgánicos: ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico.

Ácidos minerales: ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.

Las anteriores clases de materiales pueden encontrar aplicación, cuando se utilizan combinadas con los tensioactivos de esta invención, en una variedad de aplicaciones de yacimientos petrolíferos. Dependiendo de la aplicación exacta y del efecto deseado, las composiciones pueden ser inyectadas en un pozo o añadidas a la

corriente de petróleo o gas producida por el pozo, todo de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica.

Las aplicaciones típicas, y los ingredientes utilizados comúnmente (aunque no necesariamente) en la elaboración de las formulaciones para estos fines, se muestran inmediatamente a continuación. Otros ingredientes pueden estar presentes también. Se entenderá que cada una de estas formulaciones contendrá también un agente tensioactivo de acuerdo con la invención.

Lodos de perforación con una base acuosa: agentes de carga, agentes de viscosidad, y dispersantes.

Lodos de perforación con una base oleosa: aceite de base, emulsionante y viscosificador.

Fluidos de finalización: sales solubles para el ajuste de la gravedad específica.

10 Formulaciones de Cemento: los propios cementos, combinados con dispersantes.

Espaciadores: agentes de carga y agentes tensioactivos.

Fluidos acidulantes: tensioactivos y uno o ambos de ácidos minerales y ácidos orgánicos.

Fluidos de fractura: viscosificantes, agentes de apuntalamiento, y tensioactivos.

Los fluidos para estimular o potenciar la producción de una formación que porta gas o aceite, pueden contener ingredientes similares a los encontrados en los fluidos de fractura, a excepción de agentes de apuntalamiento. Finalmente, los fluidos para el tratamiento de petróleo o gas producidos de las maneras anteriores pueden incluir uno o más de biocidas, desespumantes, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión, reductores de la fricción, inhibidores de hidratos de gas, eliminación de sulfuro de hidrógeno o aditivos de control, aditivos de control de asfalteno, aditivos de control de parafina, y aditivos de control de incrustaciones.

Como se apreciará a la luz de la discusión anterior, los tensioactivos de esta invención pueden encontrar utilidad en una amplia variedad de aplicaciones. La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que se presentan con el fin de demostrar, pero no limitar, los métodos y composiciones de esta invención.

EJEMPLOS (comparativo)

Ejemplo 1. - Reacción de 1-tioglicerol con 2-etilhexilglicidiléter

30 Una solución de 2-etilhexilglicidiléter (9,04 g, 48,53 mmoles) en isopropanol (10 ml) se trató con 1-tioglicerol (5 g, 46,22 mmoles) en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 100 ml de 3 cuellos equipado con una entrada de N₂, un septo de goma, tapón de vidrio y una barra de agitación magnética. La mezcla se calentó a 90°C y se controló la terminación por medio de cromatografía de gases/espectrometría de masas (g.c.m.s.) para determinar la desaparición de los materiales de partida y la formación del producto. Al cabo de 3 h, se consideró que se había completado la reacción. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se destiló a vacío para proporcionar el producto. El producto, sulfuro de 2,3-dihidroxipropil-2'-hidroxi-3'-(2-etilhexiloxi)propilo, se identificó mediante espectrometría de masas, así como RMN ¹H y ¹³C.

Ejemplo 2 - Reacción de 1-tioglicerol con glicidiléteres C12-C16

Esta reacción se lleva a cabo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, partiendo de 1-tioglicerol (5 g, 46,22 mmoles) y la mezcla de glicidiléteres (12,3 g, -50.84 mmoles). El producto, una mezcla de sulfuro de 2,3-dihidroxipropil-2'-hidroxi-3'-dodeciloxipropilo, sulfuro de 2,3-dihidroxipropil-2'-hidroxi-3'-hexadeciloxipropilo, se identificó como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3 - Reacción de 2-mercaptoetanol con butilglicidiléter.

Esta reacción se lleva a cabo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, partiendo de 2-mercaptoetanol (2,0 g, 26,6 mmoles) y butilglicidiléter (3,50 g, 26,88 mmoles) en 5 ml de isopropanol. El producto, sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-butoxipropilo, se identificó como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4 - Reacción de 2-mercaptoetanol con una mezcla de glicidiléteres C12-C16.

Esta reacción se llevó a cabo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, partiendo de 2-mercaptoetanol (2,0 g, 26,6 mmoles) y una mezcla de glicidiléteres C12-C16 (6,50 g, -26,88 mmoles) en 5 mL de isopropanol. El producto era una mezcla de sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-dodeciloxipropilo, sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-tetradeciloxipropilo, y sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-hexadeciloxipropilo, identificada como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5 - Reacción de 2-mercaptoetanol con 2-etilhexilglicidiléter.

Esta reacción se llevó a cabo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, partiendo de 2-mercaptoetanol (2,0 g, 26,6 mmoles) y 2-etilhexilglicidiléter (5,03 g, 26,88 mmoles) en 5 ml de isopropanol. El producto, sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-(2-etil-hexiloxi)propilo, se identificó como en el Ejemplo 1.

12

40

25

5

45

50

Ejemplo 6 - Reacción de 2-mercaptoetanol con una mezcla de glicidiléteres C8-C10

Esta reacción se llevó a cabo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, partiendo de 2-mercaptoetanol (985 g, 12,61 moles) y una mezcla de glicidiléteres C8-C10 (1200 g, ~6,45 moles) en 1000 ml de isopropanol. El producto era una mezcla de sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-octiloxipropilo y sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-deciloxipropilo, identificada como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7 - Preparación del derivado sulfóxido y sulfona de sulfuro de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-dodecilpropilo

Una solución del sulfuro (5,0 g, 15,06 mmoles) en isopropanol (20 ml) se trata con una solución al 30% de H₂O₂ en agua (6,83 ml, 60,24 mmoles) en nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 100 ml equipado con una entrada de N₂, un septo de caucho, un tapón de vidrio y una barra de agitación magnética. La mezcla se calienta a 60°C durante 24 h, se enfría a temperatura ambiente, se trata con una solución acuosa saturada de NaHSO₃ (5,0 ml), y se extrae con acetato de etilo (50 ml). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra, y se evapora a vacío para proporcionar el producto como una mezcla aproximadamente 1:1 de 2-hidroxietil-2'-hidroxi-3'-dodeciloxipropilsulfóna.

Los reactivos y los productos de los Ejemplos 1-6 se muestran en la Tabla 1 a continuación.

20

5

Tabla 1 - Aductos de tiol/glicidiléter

Ejemplo	Tiol	Glicidiléter	Producto
1	нs он	C ₂ H ₅ C ₄ H ₉	HO OH OH C ₂ H ₅ TGEHGE
2	нѕ он	$R = \text{mezcla de}$ $C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29},$ $C_{16}H_{33}$	HO OH S OH O R $R = \text{mezcla de}$ $C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29},$ $C_{16}H_{33}$ TGDDGE
3	нs	O _{C4} H ₉	HO S OH O'C4H9 MEBGE
4	нѕ	R $R = \text{mezcla de}$ $C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29},$ $C_{16}H_{33}$	HO S OH $R = \text{mezcia de}$ $C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29},$ $C_{16}H_{33}$ MEDDGE
5	нѕ	C ₂ H ₅ C ₄ H ₀	HO S OH C ₂ H ₅ MEEHGE
6	нѕ	$ \begin{array}{c} \bigcirc \\ \bigcirc \\ R \\ R = \text{mezcia de } C_8H_{17}, C_{10}H_{21} \end{array} $	HO S OH MEODGE $R = \text{mezcla de } C_8H_{17}, C_{10}H_{21}$

Ejemplos 8-13 - Tensiones superficiales de Equilibrio

Las tensiones superficiales de equilibrio se determinaron para los compuestos preparados en los Ejemplos 1-6,

utilizando un tensiómetro Kruss K-12 con una placa Wilhelmy de platino, manteniendo la temperatura a $25 \pm 1^{\circ}$ C por medio de un baño circulante de temperatura constante. Los resultados, referidos en la Tabla 2, son promedios de 10 mediciones a lo largo de un periodo de 10 minutos, y tienen una desviación típica de menos de 0,01 dinas/cm.

Tabla 2: Datos de Tensión Superficial en Equilibrio para Aductos de Tiol/glicidiléter

Ejemplo	Aducto	Tensión superficial en equilibrio (dinas/cm)		Solubilidad en agua	
	Addicto	0,1% en peso	1,0% en peso	Solubilidad en agua	
Núm. 8	TGEHGE	28,3	26,7	<0,1% en peso	
Núm. 9	TGDDGE	27,6	26,8	<0,1% en peso	
Núm. 10	MEBGE	37,1	32,6	<0,1% en peso	
Núm. 11	MEDDGE	27,4	27,5	<0,1% en peso	
Núm. 12	MEEHGE	30,7	29,3	<0,1% en peso	
Núm. 13	MEODGE	27,5	27,5	<0,1% en peso	

Ejemplos 14-19 - Características de la espuma de los aductos de tiol/glicidiléter

5

10

25

La altura y la estabilidad de la espuma (tiempo para alcanzar espuma cero) se midieron por medio del ensayo de espuma de Ross-Miles, utilizando soluciones al 0,1% en peso de los agentes tensioactivos. Los resultados de estas determinaciones se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Datos de estabilidad de la espuma

rabia o. Batoo do obtabilidad do la obpania				
Ejemplo	Compuesto	Altura de espuma Inicial (cm)	Altura de Espuma Final (cm) a los 300 seg	Tiempo para espuma 0 (seg)
14	TGEHGE	1,0	0	6
15	TGDDGE	2,3	2,3	> 300
16	MEBGE	1,2	0	2
17	MEDDGE	0,5	0	3
18	MEEHGE	0,6	0	6
19	MEODGE	1,6	0	0

Los datos de la Tabla 3 demuestran que se puede obtener un intervalo de funcionamiento de espuma, dependiendo del grupo de protección terminal del glicidiléter. Si bien aplicaciones tales como los revestimientos, las tintas, y los adhesivos requieren poca espuma o espuma que se disipe rápidamente, otras aplicaciones tales como la limpieza o flotación de minerales requieren que esté presente y persista una cantidad controlada de espuma. Por lo tanto, las composiciones que incorporan compuestos de acuerdo con la fórmula (I) pueden encontrar utilidad en un amplio rango de aplicaciones.

Ejemplos 20-25 - Datos de tensión superficial dinámica

Las tensiones superficiales dinámicas se determinaron para los compuestos preparados en los Ejemplos 1-5, a niveles de 0,1 y 1,0% en peso, utilizando un Tensiómetro de Presión de Burbuja Kruss BP-2. Los resultados de estas determinaciones se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Datos de tensión superficial dinámica

		Tensión super	ficial dinámica	(dinas/cm, 0,1%	Tensión superficial dinámica (dinas/cm, 1,0%								
		en peso)			en peso)								
Ejemplo	Compuesto	1b/s	5b/s	20b/s	1b/s	5b/s	20b/s						
Núm.20	TGEHGE	37	47	53	27	28	30						
Núm.21	TGDDGE	42	70	70	27	57	70						

ES 2 460 620 T3

		Tensión super	ficial dinámica	(dinas/cm, 0,1%	Tensión superficial dinámica (dinas/cm, 1,0%					
		en peso)			en peso)					
Ejemplo	Compuesto	1b/s	5b/s	20b/s	1b/s	5b/s	20b/s			
Núm.22	MEBGE	59	61	65	43	44	44			
Núm.23	MEDDGE	72	72	72	30	33	57			
Núm.24	MEEHGE	35	39	45	30	30	32			
Núm.25	MEODGE	29	35	43	28	29	30			
b/s = burbujas/segundo										

Los datos de la Tabla 4 muestran que es posible un amplio rango de tensión superficial dinámica con esta familia de moléculas que proporcionan diferentes tensioactivos para la reducción de la tensión superficial fuerte (Ejemplos 20, 24), moderada (Ejemplos 22, 23), o baja (Ejemplo 21) de una solución o formulación acuosa. Dependiendo del modo de aplicación de una formulación y del sustrato que se vaya a humectar, (aplicación con brocha de un revestimiento industrial, aplicación con pulverizador de un limpiador industrial, aplicación con rodillo de un adhesivo) los tensioactivos que proporcionan un amplio rango de reducción de la tensión superficial dinámica pueden encontrar una utilidad comercial significativa.

- Esta invención proporciona tensioactivos novedosos con propiedades que los hacen adecuados para su uso en un amplio rango de aplicaciones industriales y comerciales. Tales aplicaciones incluyen revestimientos con una base acuosa, tintas, adhesivos, formulaciones agrícolas, composiciones de limpieza acuosas y no acuosas, aplicaciones para el cuidado personal, y formulaciones para procesamiento textil y aplicaciones para campos petrolíferos.
- Si bien la invención se ilustra y se describe en la presente memoria con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que las reivindicaciones adjuntas estén limitadas a los detalles mostrados. En cambio, se espera que los expertos en la técnica puedan realizar diversas modificaciones en estos detalles, cuyas modificaciones se pueden encontrar todavía dentro del alcance de la materia sujeto reivindicada y se pretende que estas reivindicaciones se interpreten en consecuencia.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)

5 $R_4OCH_2CH(OH)CR_2R_3ZR_1$ (I

en donde R_4 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C_3 - C_{30} ; radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C_3 - C_{30} que portan un grupo carbonilo o uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S, y N; radicales glicoléter de fórmula $R_5(OCH_2CH_2)_q$ -; radicales aminoetileno de fórmula $R_5(NHCH_2CH_2)_q$ -; y radicales tioéter de fórmula $R_5(CH_2)_q$ -; en donde R_5 es H o alquilo C_1 - C_{12} lineal;

 R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y grupos alquilo C_1 - C_3 y alquenilo C_2 - C_3 lineales o ramificados;

 R_1 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo lineales, cíclicos y ramificados C_3 - C_{16} , en donde cualquiera de estos radicales está sustituido con sustituyentes fosfo;

 $-(CH_2)_2O(CH_2)_2T;$

-(CH₂)_mT; y

10

15

25

30

35

40

45

50

-CH₂CH(OH)CH₂(C₃H₆O)₀O-R(O(C₃H₆O)₀CH₂CHOHCH₂T)₂;

en donde m es un número entero de 2 a 4, p es 1 o 2; q es un número entero de 1 a 15, T es SH, R es un segmento basado en trimetilolpropano o glicerol, y Z es S, SO, o SO₂.

- 2. La composición de la reivindicación 1, en donde Z es S.
- 3. La composición de la reivindicación 1, en donde Z es SO o SO₂.

4. La composición de la reivindicación 1, en donde R₂ y R₃ son cada uno H.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde R_4 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo lineales C_4 - C_{20} .

6. La composición de la reivindicación 1, en donde R₄ se selecciona del grupo que consiste en butilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, y mezclas de cualquiera de estos.

7. Un método para preparar un compuesto de acuerdo con la fórmula (I).

R₄OCH₂CH(OH)CR₂R₃ZR₁ (I) comprendiendo el método poner en contacto al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)

$$R_2$$
 (II)

con un mercaptano R₁-SH;

en donde R_4 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C_3 - C_{30} ; radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C_3 - C_{30} que portan un grupo carbonilo o uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S, y N; radicales glicoléter de fórmula $R_5(OCH_2CH_2)_{q^-}$; radicales aminoetileno de fórmula $R_5(NHCH_2CH_2)_{q^-}$; y radicales tioéter de fórmula $R_5(CH_2)_{q^-}$; en donde R_5 es H o alquilo C_1 - C_{12} lineal;

 R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y grupos alquilo C_1 - C_3 y alquenilo C_2 - C_3 lineales o ramificados;

R₁ se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo lineales, cíclicos y ramificados C₃-C₁₆, en donde cualquiera de estos radicales está sustituido con sustituyentes carboxi, sulfo, o fosfo:

-(CH₂)₂O(CH₂)₂T;

-(CH₂)_mT; y

 $-\dot{C}H_2\dot{C}H(OH)CH_2(C_3H_6O)_pO-R(O(C_3H_6O)_pCH_2CHOHCH_2T)_2;$

en donde m es un número entero de 2 a 4, p es 1 o 2; q es un número entero de 1 a 15, T es SH o ZCR₂R₃CH(OH)CH₂OR₄, R es un segmento basado en trimetilolpropano o glicerol, y Z es S, SO, o SO₂.

- 8. El método de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente mezclar el producto de dicha etapa de contacto con un oxidante.
 - 9. El método de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente, antes del contacto, dispersar dicho al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (II) en un medio de reacción que comprende un diluyente.

- 10. El método de la reivindicación 9, en donde el diluyente se selecciona del grupo que consiste en isopropanol, etanol, metanol, acetonitrilo, etilenglicol, propilenglicol, combinaciones de agua y acetonitrilo, combinaciones de agua y metanol, combinaciones de agua e isopropanol, combinaciones de agua y etanol, y mezclas de cualquiera de estos.
- 11. El método de la reivindicación 9, en donde el diluyente es isopropanol.
- 12. Una formulación que comprende entre 0,1 y 99,9% en peso en total de uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos y agentes humectantes distintos de los que están de acuerdo con la fórmula (I); disolventes; hidróxidos de metales alcalinos; resinas portadas por agua, dispersables en agua, o resinas solubles en agua; agentes de flujo; agentes niveladores; pigmentos; coadyuvantes de procesamiento; desespumantes; agentes solubilizantes; plaquicidas; agentes modificadores del crecimiento vegetal; macromoléculas formadoras de película solubles en agua; alcoholes, glicoles, o polioles solubles en agua; ácidos solubles en agua o sales de los mismos: hidróxido de tetrametilamonio: agentes emulsionantes: alcanolaminas: monoácidos orgánicos; biocidas: quelantes; reforzantes detergentes; co-reforzantes detergentes; colorantes; perfumes; coadyuvantes anti-redepósito; agentes protectores solares; agentes solubilizantes; polímeros; oligómeros; aditivos de cementos funcionales; cloruro de sodio; bromuro de sodio; cloruro de calcio; bromuro de calcio; cloruro de cinc; bromuro de cinc; formiato de cesio; ácido clorhídrico; ácido fluorhídrico; ácido acético; y ácido fórmico;

y entre 0,001 y 45% en peso de uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (I)

R₄OCH₂CH(OH)CR₂R₃ZR₁

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

en donde R4 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C₃-C₃₀; radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C₃-C₃₀ que portan un grupo carbonilo o uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S, y N; radicales glicoléter de fórmula $R_5(OCH_2CH_2)_{q^-}$; radicales aminoetileno de fórmula $R_5(NHCH_2CH_2)_{q^-}$; y radicales tioéter de fórmula R₅S(CH₂)₀-; en donde R₅ es H o alquilo C₁-C₁₂ lineal;

R₂ y R₃ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y grupos alquilo C₁-C₃ y alquenilo C₂-C₃ lineales o ramificados;

R₁ se selecciona del grupo que consiste en radicales alguilo, alguenilo, arilo, y alcarilo lineales, cíclicos y ramificados C₃-C₁₆, en donde cualquiera de estos radicales está sustituido con sustituyentes fosfo;

-(CH₂)₂O(CH₂)₂T;

-(CH₂)_mT; y

 $-CH_2CH(OH)CH_2(C_3H_6O)_pO-R(O(C_3H_6O)pCH_2CHOHCH_2T)_2;$

en donde m es un número entero de 2 a 4, p es 1 o 2; q es un número entero de 1 a 15, T es SH, R es un segmento basado en trimetilolpropano o glicerol, y Z es S, SO, o SO₂; en donde está presente agua como equilibrio hasta 100% en peso; y

en donde dichos uno o más ingredientes no incluyen ningún componente de una mezcla de reacción de síntesis pre- o post-preparación para la preparación de cualquiera de los uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (I).

13. Un método para perforar, finalizar, cementar, estimular, fracturar, acidular, trabajar, o tratar un pozo subterráneo, que comprende invectar en el pozo un fluido que comprende uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (I)

45 R₄OCH₂CH(OH)CR₂R₃ZR₁ **(I)**

> en donde R₄ se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C₃-C₃₀; radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C₃-C₃₀ que portan un grupo carbonilo o uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S, y N; radicales glicoléter de fórmula $R_5(OCH_2CH_2)_{q^-}$; radicales aminoetileno de fórmula $R_5(NHCH_2CH_2)_{q^-}$; y radicales tioéter de fórmula $R_5S(CH_2)_{q^-}$; en donde R_5 es H o alquilo C_1 - C_{12} lineal;

> R₂ y R₃ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y grupos alquilo C₁-C₃ y alguenilo C2-C3 lineales o ramificados;

> R₁ se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo lineales, cíclicos y ramificados C₃-C₁₆, en donde cualquiera de estos radicales está sustituido con sustituyentes fosfo: -(CH₂)₂O(CH₂)₂T;

-(CH₂)_mT; y

 $-CH_2CH(OH)CH_2(C_3H_6O)_pO-R(O(C_3H_6O)_pCH_2CHOHCH_2T)_2;$

en donde m es un número entero de 2 a 4, p es 1 o 2; q es un número entero de 1 a 15, T es SH, R es un segmento basado en trimetilolpropano o glicerol, y Z es S, SO, o SO₂.

14. Un método para tratar una corriente producida de petróleo o gas de una formación que porta petróleo y gas, que comprende inyectar en la corriente producida un fluido que comprende uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (I)

ES 2 460 620 T3

$R_4OCH_2CH(OH)CR_2R_3ZR_1$ (I)

en donde R_4 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C_3 - C_{30} ; radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo ramificados, lineales, y cíclicos C_3 - C_{30} que portan un grupo carbonilo o uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S, y N; radicales glicoléter de fórmula $R_5(OCH_2CH_2)_q$ -; radicales aminoetileno de fórmula $R_5(NHCH_2CH_2)_q$ -; y radicales tioéter de fórmula $R_5S(CH_2)_q$ -; en donde R_5 es H o alquilo C_1 - C_{12} lineal;

 R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y grupos alquilo C_1 - C_3 y alquenilo C_2 - C_3 lineales o ramificados;

 R_1 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, alquenilo, arilo, y alcarilo lineales, cíclicos y ramificados C_3 - C_{16} , en donde cualquiera de estos radicales está sustituido con sustituyentes fosfo; -(CH_2)₂O(CH_2)₂T;

-(CH₂)_mT; y

5

10

 $-CH_2CH(OH)CH_2(C_3H_6O)_pO-R(O(C_3H_6O)_pCH_2CHOHCH_2T)_2;$

en donde m es un número entero de 2 a 4, p es 1 o 2; q es un número entero de 1 a 15, T es SH, R es un segmento basado en trimetilolpropano o glicerol, y Z es S, SO, o SO₂.