

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 443**

51 Int. Cl.:

**C07C 211/05** (2006.01)

**C07C 211/07** (2006.01)

**C07C 305/04** (2006.01)

**C09K 8/584** (2006.01)

**C08L 71/02** (2006.01)

**C08G 65/334** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2014 PCT/DE2014/000026**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114287**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2014 E 14714923 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2948523**

54 Título: **Sales de amina anhídras altamente concentradas de alcoxi sulfatos de hidrocarburo y uso y procedimiento mediante el uso de diluciones acuosas de las mismas**

30 Prioridad:

**25.01.2013 DE 102013100789**

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

**14.06.2018**

73 Titular/es:

**SASOL GERMANY GMBH (100.0%)  
Anckelmannsplatz 1  
20537 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**JAKOBS-SAUTER, BRITTA;  
KALTWASSER, UWE;  
NAPIERALA, HEINZ;  
KOCH, HERBERT y  
ENNEKING, MEINOLF**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 672 443 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

5 Sales de amina anhidras altamente concentradas de alcoxi sulfatos de hidrocarburo y uso y procedimiento mediante el uso de diluciones acuosas de las mismas

La presente invención se refiere a sales de amina anhidra altamente concentradas de polialcoxi sulfatos de hidrocarburos, estando seleccionadas las sales del grupo de las aminas sustituidas, preferentemente de las alcanolaminas. Los productos obtenidos a temperatura ambiente son escasamente viscosos y bombeables. Las sales son muy estables a hidrólisis, incluso a altas temperaturas.

Además, la invención se refiere al uso de los polialcoxi sulfatos de hidrocarburos en dilución acuosa, en particular soluciones para la aplicación en yacimientos petrolíferos, con el fin de conseguir una extracción mejorada de petróleo, tal como por ejemplo para la inundación con tensioactivo de depósitos subterráneos o para la denominada "wettability alteration" (cambio del comportamiento de la humectación) o para la obtención de hidrocarburos de arenas alquitranadas u otras superficies o materiales provistas de hidrocarburos. Aquí, la comprensión de la presente solicitud, la obtención de hidrocarburos comprende también la purificación de los mismos en solitario o de forma conjunta.

**Estado de la técnica**

Las sales de los alquilpolialcoxi sulfatos se usan en las más diversas aplicaciones, tales como por ejemplo como coadyuvantes de materiales textiles y cuero, en el mecanizado de metal, como lubricantes o detergentes, en la cosmética, como agentes químicos de campo petrolífero y gasífero, como agentes de lavado y de limpieza.

El uso de alquilpolialcoxi sulfatos como agentes químicos de campo petrolíferos y gasífero se conoce por ejemplo por el documento GB 2168095. Otros ejemplos que desvelan alquilpolialcoxi sulfatos que contienen grupos propoxi son el documento 2009/124922 y el documento WO 2011/110502 A1, mencionándose, aparte de las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, también las sales de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) de alquilpolialcoxi sulfatos.

La preparación de los alquilpolialcoxi sulfatos se realiza según el estado de la técnica a partir de productos de condensación del óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO) y/o un óxido de alquileo (AO) superior a alcoholes naturales y sintéticos mediante reacción con, por ejemplo, ácido clorosulfónico o con trióxido de azufre gaseoso u otros agentes de sulfuración adecuados en cantidades equimolares.

A este respecto se obtienen los semiésteres de ácido sulfúrico de los polialcoxilatos, que después se neutralizan con bases. Las bases de neutralización se añaden a agua en tales cantidades que los alquilpolialcoxi sulfatos se producen como soluciones acuosas o como pastas. Habitualmente están presentes los alquilpolialcoxi sulfatos neutralizados con hidróxido de metal alcalino o amoniaco en forma líquida como dilución acuosa con una concentración de por debajo del 30 % en peso. Por encima del 30 % en peso, los productos configuran fases de gel de alta viscosidad. Aparte del alto contenido de agua de esta forma de presentación, los productos están sometidos al peligro de la contaminación que hace necesaria la adición de biocida o conservantes. Existen formas de presentación altamente concentradas de las sales de metal alcalino con un contenido activo entre el 70 % en peso y en parte por encima del 80 % en peso, cuya viscosidad se encuentra en un intervalo manejable en lo que respecta a la capacidad de bombeo. Tales productos más concentrados están más sometidos al riesgo de la hidrólisis que transcurre de forma autocatalítica en el intervalo de pH ácido. Con la hidrólisis se escinde  $\text{SO}_3$  de la molécula y forma ácido sulfúrico con agua. Debido al ácido sulfúrico formado se sigue reduciendo el valor de pH y acelera la hidrólisis.

De acuerdo con el estado de la técnica se puede mantener, mediante la adición de sustancias tampón adecuadas, el valor de pH a lo largo de un tiempo limitado en un intervalo de pH neutro para ralentizar así la hidrólisis.

Temperaturas elevadas aceleran la descomposición (hidrólisis) de los alquilpolialcoxi sulfatos. Así se recomienda transportar o incluso almacenar los productos a temperaturas en la medida de lo posible por debajo de 30 °C. Volver a calentar los productos que han estado sometidos a bajas temperaturas resulta muy dificultoso debido a que se debe evitar un sobrecalentamiento puntual. A causa de la elevada viscosidad en intervalos de temperaturas alrededor de 0 °C los productos no se pueden bombear o agitar. Se debe evitar el sobrecalentamiento local, por ejemplo, por calentamiento con vapor o calentamiento eléctrico, debido a que esto conduce a los denominados "nidos ácidos". Por tanto, el sobrecalentamiento local puede conducir a la descomposición (hidrólisis) de todo el recipiente de almacenamiento.

El documento EP 0167337 describe sales de alquilpolialcoxi sulfatos basados en  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{10}$  que pueden estar presentes también altamente concentrados como preparaciones fluidas acuosas. A diferencia de las sales que se han mencionado anteriormente, se desvelan como altamente viscosas aquellas con mayores longitudes de cadena de alquilo.

Por el documento EP 0656416 A1 se conocen concentrados de tensioactivo como tensioactivos básicos para formulaciones líquidas concentradas que contienen sales de alcanolamina de alquilpolietoxi sulfatos. Las formulaciones líquidas encuentran su aplicación como agentes de lavado y de limpieza y son fluidas a 70 °C.

5 El documento EP 0167337 A2 desvela polialcoxi sulfatos de alcohol graso fluidos altamente concentrados, siendo los alcoholes grasos alcoholes grasos ramificados con 4 a 11 átomos de carbono y pudiendo ser el contraión también una sal de amina, inclusive trietanolamina y triisopropanolamina, no obstante después de la neutralización con el 25-50 % en peso de un agente de neutralización.

10 El documento US 4477372 enseña alquiléter sulfatos que pueden estar neutralizados mediante sales de amonio. No se desvelan ni propoxilatos o etoxilatos/propoxilatos mixtos ni composiciones altamente concentradas.

15 El documento EP 0656416 A1 desvela formulaciones líquidas fluidas de tensioactivos con sales de mono-, di- o trialcanolamonio de alquiléter sulfatos, encontrándose el contenido de tensioactivo por encima de 70 %. En cada caso se trata de etoxilados.

20 El documento US 4703797 así como el documento US 4017405 A desvelan composiciones líquidas de tensioactivo que contienen alquiléter sulfatos, no obstante no neutralizados con aminas. De nuevo no se desvelan ni composiciones de tensioactivo altamente concentradas ni propoxilatos o etoxilatos/propoxilatos mixtos.

25 Por tanto, existe una necesidad de composiciones de tensioactivo altamente concentradas del tipo que se ha mencionado anteriormente que sean fluidas a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y que no queden sometidas o queden sometidas en menor medida a la hidrólisis durante el transporte y almacenamiento a mayores temperaturas. Al mismo tiempo deben hacerse accesibles las composiciones de tensioactivo que son adecuadas para su uso en la extracción de petróleo.

### Resumen de la invención

30 El objetivo de la invención es una composición como se describe en las reivindicaciones independientes. Las formas de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes o se describen a continuación.

35 Sorprendentemente se han hallado composiciones de tensioactivo anhidras altamente concentradas de alquilpolialcoxi sulfatos que son fluidas a 25 °C sin la adición de disolventes. A causa de la ausencia de agua, las composiciones son muy estables a hidrólisis. El reducido riesgo de hidrólisis posibilita el almacenamiento o incluso el transporte a mayores temperaturas y el uso de sistemas de tampón para la estabilización de los valores del pH ya no se necesitan.

40 Las sales amina anhidras altamente concentradas de acuerdo con la invención de los alquilpolialcoxi sulfatos se pueden diluir fácilmente con agua. En el proceso de dilución, las fases de gel altamente viscosas conocidas por el estado de la técnica, tal como aparecen en caso de alquilpolialcoxi sulfatos neutralizados con hidróxido de metal alcalino o amoniaco con soluciones acuosas, ya no se suceden.

45 Sorprendentemente se encontró que incluso las composiciones acuosas de las anteriores sales, tal como se obtienen por ejemplo mediante dilución de las anteriores composiciones anhidras altamente concentradas o incluso mediante la preparación acuosa, presentan una mejor estabilidad térmica que las correspondientes sales neutralizadas con hidróxido de metal alcalino o amoniaco de los alquilpolialcoxi sulfatos.

50 Esta mayor estabilidad térmica en solución acuosa se encuentra también en aquellos alquilpolialcoxi sulfatos neutralizados con amina que no son fluidos ni bombeables en forma anhidra a temperatura ambiente.

55 Las sales neutralizadas con hidróxidos de metal alcalino o amoniaco de los alquilpolialcoxi sulfatos con una concentración de, por ejemplo al 10 % en peso de contenido activo en solución acuosa a temperaturas de por encima de 30 °C solamente son estables unos pocos días y se hidrolizan por completo. Las sales neutralizadas con aminas de los alquilpolialcoxi sulfatos son estables a lo largo de varios meses, en parte varios meses, a más de 30 °C o temperaturas incluso superiores, tal como por ejemplo a 70 °C y muestran menores velocidades de hidrólisis. Sorprendentemente se ha comprobado que las sales de amina de alquilpolialcoxi sulfatos presentan la misma "temperatura óptima" o "salinidad óptima" que las correspondientes sales de sodio. La temperatura/salinidad con la que un sistema de agua-aceite-tensioactivo que contiene dado el caso otros aditivos alcanza el estado "óptimo" de Winsor III se denomina temperatura óptima o salinidad óptima.

### 60 Descripción detallada de la invención

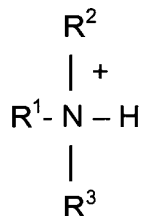
Las sales de amina fluidas de polialcoxi sulfatos de hidrocarburo

65  $R^4-[EO, PO, AO]_n-O-SO_3^-HNR^1R^2R^{3+}$ ,

denominadas en lo sucesivo en el presente documento por motivos de simplicidad también sales de alquilpolialcoxi sulfato, contienen uno o varios compuestos de alquil- y/o alcohol-amina primarios, secundarios o terciarios.

5 En el sentido de la presente invención, los valores numéricos indicados de los grupos alcoxi representan siempre un valor medio (media en número).

Son alquil-, alquenil- y/o alcohol-aminas protonadas adecuadas:



10

en la que uno, dos o tres de los restos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  están seleccionados independientemente entre sí del grupo:

- 15
- alquilo con 1 a 14, en particular 4 a 8 átomos de carbono
  - alquenilo con 3 a 18, en particular 4 a 8 átomos de carbono
  - hidroxialquilo con 3 o 4, en particular 3 átomos de carbono
  - para dos o tres de los restos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  hidroxialquilo con 2 átomos de carbono, siendo entonces como máximo uno de los restos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  igual a H,
  - y sus mezclas,

20

estando el hidroxialquilo en cada caso dado el caso alcoxlado y siendo los restos remanentes en cada caso hidrógeno. También quedan comprendidas mezclas de sales alquilpolialcoxi sulfato con distintos restos alquilo, alqueno e hidroxialquilo.

25 Son compuestos de amina particularmente adecuados por ejemplo mono- o di-etilamina, mono- o di-butil-amina, mono- o di-oleilamina, mono- o di-2-etilhexilamina u otras mezclas. Son ejemplos de alcoholaminas dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), monoisopropanolamina (MIPA), diisopropanolamina (DIPA) o triisopropanolamina (TIPA).

30  $\text{R}^4$  se refiere a uno o varios restos hidrocarburo C10 a C36 dado el caso diferentes, en particular C12 a C24. Los alcoholes que sirven de base pueden ser por ejemplo decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, octadecanol, alcohol behenílico así como los correspondientes tipos ramificados dado el caso también insaturado de la misma cadena de C tales como por ejemplo alcohol oleílico, 2-hexildecanol, 2-hexildodecanol, 2-deciltetradodecanol o isotridecanol y sus mezclas. Los alcoholes pueden ser de origen petroquímico, oleoquímico o sintético. Son ejemplos de origen sintético alcoholes de Fischer-Tropsch, alcoholes de Guerbet o alcoholes de Ziegler o los alcoholes que se pueden obtener a través de alquenos mediante hidroformilación. Los alquenos se van a hacer reaccionar están disponibles por ejemplo mediante metátesis u oligomerización.

35

Los alquilpolialcoxilatos se pueden preparar a partir de alcoholes al hacerse reaccionar los mismos con óxido de propileno y dado el caso óxido de etileno y/o un óxido de alqueno superior en un orden discrecional. La reacción se puede realizar con un óxido de alqueno individual o para la preparación de bloques con varios óxidos de alqueno uno detrás de otro. Asimismo es posible hacer reaccionar mezclas de óxidos de alqueno de diferente composición o combinar la preparación de bloques con secuencias distribuidas de forma prácticamente estadística, tal como se produce por la cinética de reacción.

40

45 La cantidad de los grupos alcoxi EO, PO y AO asciende a de 1 a 16, en particular de 2 a 16 y de forma particularmente preferente de 3 a 16 o incluso de 4 a 13, no contribuyendo los productos secundarios que no incorporan grupos alcoxi ( $n=0$ ) a la formación del valor medio. Los grupos alcoxi están seleccionados de:

- 50 - de 1 a 16, en particular de 3 a 16 o incluso de 4 a 13 o de 3 a 10 grupos propoxi (PO),

y dado el caso adicionalmente de uno o varios de los siguientes grupos

- 55 - de 0 a 15, en particular de 1 a 8 o de 1 a 3 grupos etoxi (EO) y/o
- de 0 a 10, en particular de 0 a 5 o incluso de 1 a 3 grupos alcoxi (AO) superiores (C4-C12)

y están distribuidos estadísticamente, están presentes en bloques o ambas cosas. 0 significa que también puede que no esté incorporado ninguno de los anteriores grupos alcoxi. Como resultado, esto significa que con polialcoxi sulfatos hidrocarburos con grupos alcoxlato mixtos tiene que estar incorporado siempre al menos un grupo propoxi o

que el polialcoxi sulfato de hidrocarburo contiene en exclusiva grupos propoxi.

La reacción del alcohol con óxidos de alquileo se realiza de forma catalítica. Como catalizadores se pueden usar bases clásicas, tales como por ejemplo NaOH, KOH, metilato de sodio o incluso catalizadores de doble cianuro de metal (DMC). Gracias al uso dirigido de los catalizadores se pueden ajustar propiedades de producto de los alquilpolialcoxilatos o incluso de los alquilpolialcoxi sulfatos, lo que se puede aprovechar de forma ventajosa en las más diversas aplicaciones.

La sulfatación de los alquilpolialcoxilatos se puede realizar para éter sulfatos de alcohol graso de forma en sí conocida con los métodos habituales, prefiriéndose el uso de equipos de evaporación molecular por gravedad. Como agentes de sulfación se consideran por ejemplo oleo, ácido clorosulfónico o en particular trióxido de azufre, empleándose el último en particular con un diluido con un gas inerte. El semiéster de ácido sulfúrico que se produce no es estable y, por tanto, se tiene que traspasar sin demora a un circuito de neutralización, en el que se hace reaccionar o se neutraliza con las correspondientes aminas anhídricas, en particular alcanol aminas, con alta cizalla. En la forma de realización preferente, la temperatura durante la neutralización se mantiene a de 45 a 65 °C, en particular de 50 a 60 °C, a un valor de pH (con respecto al 1 % en peso del producto en agua) de pH 7,5 a 10 (según la norma DIN-EN 1262:2004).

Por la neutralización con compuestos de alquil-/alcanol-amina adecuados se obtiene una composición fluida anhidra y dado el caso sin disolvente fluida a 25 °C (temperatura ambiente). El ácido alquilpolialcoxi sulfónico se debe mezclar preferentemente de forma equimolar o con un pequeño exceso de compuestos de amina, ajustándose el valor de pH a un valor de neutro a débilmente alcalino, lo que se consigue con un exceso del 0,1 al 5 por ciento en moles, preferentemente un exceso del 0,1 al 2 por ciento en moles.

La sal de amina altamente concentrada obtenida de este modo de los alquilpolialcoxi sulfatos contiene en proporciones menores alcoholes, alquilenglicoles (también sulfatados), alquilpolialcoxilatos o incluso otros productos secundarios. La proporción de material no sulfatado (sustancias no iónicas) en el producto final asciende normalmente a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 a menos del 5 % en peso (determinado según la norma DIN EN 13273).

El contenido de sales de acuerdo con la invención de alquilpolialcoxi sulfatos en las composiciones asciende a más del 85 % en peso, en particular más del 90 % en peso, preferentemente a más del 95 % en peso.

Fluido a 25 °C en el sentido de la invención significa que las preparaciones obtenidas presentan una viscosidad de menos de 20.000 mPas, preferentemente menos de 10.000 mPas a una temperatura de 25 °C y un índice de cizalla de  $D = 10 \text{ s}^{-1}$ . La viscosidad se determina con un reómetro con geometría de medición de cono/placa según la norma DIN 53019. Fluido a otra temperatura, por ejemplo 15 °C, significa en el sentido de la invención que se observan los mismos valores para la viscosidad a la correspondiente otra temperatura, por ejemplo 15 °C.

Si se desea reducir adicionalmente la viscosidad de las sales de alquil-/alcanol-aminas de los alquilpolialcoxi sulfatos, esto se puede realizar mediante la adición de disolventes adecuadas (aparte de agua) tales como, por ejemplo, glicoles, por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, otros polioles o sus mezclas.

Para la determinación de la estabilidad del almacenamiento (estabilidad a hidrólisis), los productos se cargan en recipientes de vidrio, el espacio de gas que sobresale se lava con nitrógeno y se cierra de forma hermética a aire. Varios recipientes cerrados, llenos con un producto, se almacenan a las correspondientes temperaturas en una estufa de calentamiento disponible en el mercado. Después de un cierto tiempo se extraen los recipientes y se determina el cambio del valor de pH y el índice de acidez mediante titulación en mg KOH/g.

Las sales de amina anhidra de acuerdo con la invención de los alquilpolialcoxi sulfatos muestran con un almacenamiento a por encima de 50 °C o incluso 70 °C después de 3 meses de tiempo de almacenamiento, o incluso 6 meses, ninguna reducción del valor de pH por debajo de 6, por consiguiente una estabilidad a hidrólisis particularmente buena. Las sales acuosas neutralizadas con solución alcalina de metal alcalino y amoniaco de los alquilpolialcoxi sulfatos están sometidas a diferencia con el almacenamiento de 30 °C incluso después de 7 a 14 días a la hidrólisis, el valor de pH disminuye en el intervalo de este tiempo a valores por debajo de pH 3, en parte por debajo de pH 2.

Las sales de amina altamente concentradas, anhidras y dado el caso sin disolvente de acuerdo con la invención de los alquilpolialcoxi sulfatos se pueden diluir fácilmente con agua. Durante el proceso de dilución sorprendentemente no aparece ninguna fase de gel de alta viscosidad, tal como es el caso con la dilución de preparaciones acuosas al 70 % de alquilpolialcoxi sulfatos neutralizados con hidróxidos de metal alcalino o amoniaco. La dilución de las sales de amina anhidras altamente concentradas de acuerdo con la invención de los alquilpolialcoxi sulfatos con agua es a 35 a 45 °C, en particular aproximadamente a 40 °C, particularmente rápida y está asociada a un bajo aporte de energía, es decir, se puede llevar a cabo fácilmente con agitación con una reducida velocidad de cizalla. Esto representa una ventaja considerable que hace superfluo el uso de instalaciones complejas de dilución o mezcladoras especiales.

5 Para la determinación de la capacidad de dilución se mezcla el producto a 25 °C en tales relaciones con agua que se producen soluciones correspondientes con contenidos activos aniónicos definidos. Esto se realiza mediante la adición de tensioactivo en agua destilada a 25 °C con agitación a mano con una espátula o varilla de vidrio. Si esto sucede sin que se pase por las fases de gel de alta viscosidad, que ya no se pueden agitar o mezclar a mano, el producto de acuerdo con la definición es fácilmente diluible.

10 El bajo punto de escurrimiento de por debajo de 10 °C, en particular por debajo de 0 °C, permite el almacenamiento o incluso el transporte a bajas temperaturas con conservación del estado fluido. El punto de escurrimiento de las sales de alquil-/alcohol-amina de acuerdo con la invención de los alquilpolialcoxi sulfatos se establece de acuerdo con la norma ASTM D97-09 al refrigerarse el producto en etapas de 3 °C. Cuando después de 10 minutos a una temperatura determinada el producto después de volcar el recipiente a la horizontal no fluye en el intervalo de 5 segundos, se considera el valor mayor de 3 °C el punto de escurrimiento.

15 Las sales de amina altamente concentradas, anhidras y dado el caso sin disolventes de acuerdo con la invención de los alquilpolialcoxi sulfatos se pueden emplear después de la dilución con agua a causa de su mayor estabilidad en comparación con las sales de metal alcalino o de amonio, en particular estabilidad térmica, ventajosamente para la aplicación en yacimientos petrolíferos, con el fin de una extracción de petróleo mejorada, tal como por ejemplo para la inundación con tensioactivo de depósitos subterráneos o para la denominada "wettability alteration" (cambio del comportamiento de humectación) o para la obtención de hidrocarburos de arenas alquitranadas u otras superficies o materiales provistos de hidrocarburos.

20 La mayor estabilidad térmica en solución acuosa se encuentra también en los alquilpolialcoxi sulfatos neutralizados con amina que no son fluidos o bombeables en forma anhidra a temperatura ambiente. Pero los mismos son asimismo adecuados para la aplicación en yacimientos petrolíferos con el fin de una extracción de petróleo mejorada para la obtención de hidrocarburos de arenas alquitranadas u otras superficies o materiales provistas de hidrocarburos.

25 Por una extracción de petróleo primaria se entiende la extracción del petróleo por la presión propia en el depósito. Mediante la extracción primaria se pueden extraer en función del yacimiento con frecuencia solo aproximadamente del 5 al 10 % de la cantidad de petróleo presente en el yacimiento hasta que la presión propia ya no es suficiente para la extracción.

30 En la extracción secundaria se introduce líquido a presión en el yacimiento para mantener la presión o para volver a aumentarla. Mediante la introducción a presión del agua a través de los denominados pozos de inyección se presiona el petróleo a través de los espacios huecos en la formación lentamente en dirección del pozo de producción. Mientras que los espacios huecos estén llenos por completo con aceite, el aceite más viscoso se hace avanzar por el agua. Cuando el agua muy fluida atraviesa los espacios huecos, fluye a partir de este momento por el camino de la menor resistencia, es decir, por el canal formado, y ya no se hace avanzar el aceite delante de sí. La diferente polaridad de aceite y agua sirve para una elevada energía interfacial o tensión interfacial. Por lo tanto, los dos ocupan uno con respecto a otro la menor superficie de contacto, lo que da como resultado una gota de aceite esférica, que ya no cabe por los capilares finos en el yacimiento. El aceite queda atrapado en una forma discontinua (gotas esféricas individualizadas) en los capilares. La extracción primaria y secundaria pueden extraer por norma general solo aproximadamente del 20 al 40 % de la cantidad de petróleo presente en el yacimiento.

35 La Enhanced Oil Recovery (EOR) o Improved Oil Recovery (IOR) o en alemán extracción terciaria de petróleo, denominados en lo sucesivo de forma abreviada (conjuntamente) EOR, se refiere a técnicas para aumentar la cantidad de petróleo crudo que se puede extraer de un depósito, por ejemplo, un campo petrolífero. La EOR se puede denominar también extracción de petróleo mejorada en comparación con una extracción de petróleo únicamente primaria o una primaria o secundaria. Con la EOR se pueden extraer normalmente de forma aproximada el 40 %-60 % del petróleo crudo que ha permanecido después de la extracción primaria del depósito.

40 La EOR se puede conseguir mediante una pluralidad de procedimientos, tales como por ejemplo inyección de gas miscible (inclusive inyección de dióxido de carbono), inyección de agentes químicos (inclusive inundación con polímero y/o inundación alcalina y/o inundación con tensioactivo o combinación de los mismos, inclusive "wettability alteration" (cambio de la humectabilidad de superficies de rocas) y espuma de dióxido de carbono, inyección microbiana o "Recovery" térmica (que comprende la inyección de vapor cíclica) inundación con vapor e inundación con fuego. Además se pueden desaceitar por ejemplo arenas de petróleo o alquitrán u otras superficies cubiertas con aceite mediante el tratamiento con soluciones acuosas de los alquilpolialcoxi sulfatos neutralizados con amina.

45 La inyección de soluciones acuosas alcalinas en depósitos cuyo petróleo crudo contiene ácidos orgánicos de origen natural tiene como consecuencia la formación de jabones. Estos jabones reducen la tensión interfacial y pueden aumentar por tanto la producción. Algunos petróleos crudos contienen ácidos carboxílicos con, por ejemplo, cadenas de alquilo C11 a C20, ácidos nafténicos y otros. Se puede conseguir una mejora de la producción de tales petróleos "reactivos" mediante el uso de solución alcalina (por ejemplo NaOH o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) en una composición de tensioactivo. La inyección de una solución diluida de un polímero soluble en agua que aumenta la viscosidad del agua inyectada y que la acerca a la viscosidad del petróleo crudo en la formación puede aumentar la producción de petróleo de

formaciones geológicas de suficiente permeabilidad.

Para depósitos de menor permeabilidad ("tight formations"), por el contrario, es razonable el método de la denominada "wettability alteration" para la extracción de petróleo ampliada. A este respecto, con ayuda de tensioactivos que se inyectan en solución acuosa diluida se modifica la humectabilidad de la roca de humectado con aceite a humectado con agua, con lo que se moviliza petróleo adicional.

Sobre el petróleo actúan fuerzas viscosas y capilares, determinando la relación de estas dos fuerzas entre sí la retirada de petróleo microscópica. Mediante un parámetro adimensional, el denominado índice capilar  $N$ , se describe la actuación de estas fuerzas. Es la relación de las fuerzas de viscosidad (velocidad  $\times$  viscosidad de la fase de presión) a las fuerzas capilares (tensión interfacial entre petróleo y agua  $\times$  humectación de la roca):

$$N = \mu V / \sigma \cos\theta$$

$\mu$  es la viscosidad del fluido que moviliza el petróleo,  $V$  es la velocidad de Darcy (flujo por unidad de área),  $\sigma$  la tensión interfacial entre el líquido que moviliza petróleo y  $\theta$  el ángulo de contacto entre el petróleo y la roca (C. Melrose, CF. Brandmer, J. Canadian Petr. Techn. 58, oct. dic. 1974), cuanto mayor es el índice capilar, mayor es la movilización del petróleo y, por tanto, también el grado de retirada de petróleo.

Se sabe que el índice de capilaridad hacia el final de la extracción de petróleo secundaria se encuentra alrededor de aproximadamente  $10^{-6}$  y que es necesario aumentar el índice de capilaridad a aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  para poder movilizar petróleo adicional.

Por ejemplo, se puede reducir la tensión interfacial  $\sigma$  entre el petróleo y la fase acuosa gracias a la adición de tensioactivos adecuados, conocido también como "inundación" con tensioactivo. Para esto son adecuados en particular tensioactivos que pueden reducir  $\sigma$  a valores de como máximo 0,01 mN/m (ultralow interfacial tensión).

Las formulaciones especiales de tensioactivos con agua y aceite forman una microemulsión (Winsor Tipo III). La aparición de determinados estados de fases se determina por parámetros internos (composición) y externos (tales como temperatura y salinidad), estando predefinidos los últimos por norma general por las condiciones geológicas en un depósito de petróleo. El estado de fase de Winsor III, denominado también microemulsión trifásica (siendo la microemulsión en sí la fase media, acompañado por una fase de exceso de agua y de aceite) se caracteriza por tensiones interfaciales (IFT) extremadamente bajas. Por tanto, este estado se denomina también "óptimo" y los parámetros correspondientes, "salinidad óptima" o "temperatura óptima".

Sorprendentemente, las sales de amina de los alquilpolialcoxi sulfatos en relación con la aplicación de EOR muestran los mismos pares de  $OS^*/OT^*$  ( $OT^*$  = temperatura óptima,  $OS^*$  = salinidad óptima) que las correspondientes sales de sodio, es decir, alcanzan en las mismas condiciones de depósito el estado óptimo con tensión interfacial ultrabaja. La fase media por norma general es poco viscosa. Una baja viscosidad es deseable para el transporte de la emulsión en la formación de petróleo.

Son habituales temperaturas de yacimiento de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 130 °C en presencia de agua con un gran contenido de sal. Cuando el agua disponible es rica en iones, calcio y magnesio, el álcali añadido puede causar una precipitación de cationes, tales como  $Ca^{+2}$  o  $Mg^{+2}$ . Para evitar una precipitación de este tipo se requiere la adición de formadores de quelato, tales como por ejemplo EDTA a la composición del tensioactivo. Como alternativa se pueden usar también procesos de desendurecimiento del agua para tratar el agua de inyección. Como alternativa se pueden usar también tensioactivos que son solubles en agua de yacimiento (agua de inyección) de gran contenido de sal.

Para la aplicación en la extracción de petróleo terciaria es necesaria una elevada estabilidad a largo plazo de los tensioactivos en condiciones de yacimiento, ya que la velocidad de migración en la formación asciende con frecuencia a menos de 1 m/día. En función de la separación entre la perforación de inyección y de extracción, por tanto, los tiempos de permanencia de tensioactivo en el yacimiento petrolífero pueden ascender a varios meses.

## Ejemplos de ensayo

### Ejemplo a

Un alcohol C12/C13 primario ramificado (ISALCHEM® 123) se hace reaccionar con KOH como catalizador y 8 moles de óxido de propileno a temperaturas de 130 – 165 °C y un intervalo de presión de 2 a 3 bar en un autoclave de agitación. El alcóxido obtenido (ISALCHEM® 123 + 8 PO (número de OH: 83,2 mg KOH/g, agua: 0,03 %, peso molecular: 674,3 g/mol) se sulfató en un aparato de sulfatación continuo (equipo de evaporación molecular por gravedad de la empresa BALLESTRA). En un catalizador de  $V_2O_5$  se hizo reaccionar a alta temperatura  $SO_2$  gaseoso hasta dar  $SO_3$ . El gas se refrigeró y se diluyó con aire (punto de rocío -60 °C). La proporción de  $SO_3$  en el aire ascendió a 7 % en volumen.

En un equipo de evaporación molecular por gravedad con distribuidor se hizo reaccionar el alcohol propoxilado con

la mezcla de SO<sub>3</sub>/aire. El gas de reacción fluye a través del equipo de evaporación molecular por gravedad con alta velocidad y generar con el contacto con el alcohol propoxilado grandes turbulencias. Por ello se generó un intenso intercambio de sustancias. Una refrigeración intensa del equipo de evaporación molecular por gravedad sirve para la evacuación de calor de reacción. En la salida del equipo de evaporación molecular por gravedad se llevó a cabo la separación de gas/líquido. La fase líquida llega a la neutralización, la fase gas al tratamiento de gas de salida.

Se suministró MIPA como agente de neutralización de forma continua en cantidades estequiométricas. Al mismo tiempo se homogeneiza el producto en el circuito a través de una herramienta de mezcla de alta cizalla. Se extrajo de forma continua el producto terminado del circuito de neutralización. Se prepararon los ejemplos b-k de acuerdo con la anterior descripción de ensayo y se hicieron reaccionar hasta dar las correspondientes sales de alcohol propoxi sulfato:

- b) un sulfato de un alcohol C12/C13 primario ramificado (ISALCHEM® 123) con, como promedio, 8 grupos propoxilo con TIPA
- c) un sulfato de un alcohol C12/C13 primario ramificado (ISALCHEM® 123) con, como promedio, 8 grupos propoxilo con mono-octilamina,
- d) un sulfato de un alcohol C14/C15 primario ramificado (ISALCHEM® 145) con, como promedio, 4 grupos PO con MIPA,
- e) un sulfato de un alcohol C14/C15 primario ramificado (ISALCHEM® 145) con, como promedio, 4 grupos PO con TIPA,
- f) un sulfato de un alcohol C14/C15 primario ramificado (ISALCHEM® 145) con, como promedio, 4 grupos PO con DEA,
- g) un sulfato de un alcohol C16/C17 primario en parte ramificado (LIAL® 167) con, como promedio, 4 grupos PO con MIPA,
- h) un sulfato de un alcohol C12/C14 lineal con, como promedio, 9 grupos PO con MIPA y
- i) un sulfato de un alcohol C12/C14 lineal con, como promedio, 7 grupos PO con TIPA.

Como ejemplos comparativos se prepararon de acuerdo con la anterior descripción de ensayo:

- j) un alcohol C24 ramificado (ISOFOL® 24) (sin grupos PO) con MIPA y
- k) un alcohol C24 ramificado (ISOFOL®24) (sin grupos PO) con TIPA.

Tabla 1

Ejemplo	Sustancia activa aniónica (% en peso)	Materia no sulfatada (% en peso)	Sulfato de amina (% en peso)	Amina libre (% en peso)	pH1 % en agua	Viscosidad (mPas, 25 °C y 10 s <sup>-1</sup> )
a)	96,5	1,3	1,2	0,9	9	2450
b)	93,7	3,4	0,9	1,9	7,2	15000
c)	96,2	1,4	0,8	1,6	8,8	850
d)	96	3,5	0,3	0,2	7,9	3400
e)	92,7	2,5	0,9	3,8	7,5	19000
f)	93,9	4,5	1	0,6	7,5	7400
g)	96,6	2,5	0,5	0,4	8,5	3150
h)	94,8	2,9	1,4	0,9	8,6	1700
i)	89,3	3,5	0,9	6,2	7,7	9000
j)	95	3,1	1,7	0,2	8,3	fest
k)	90,8	5,1	3,8	0,3	7,8	75000

Los compuestos análogos de los ejemplos a-k, que se neutralizaron con NaOH en lugar de las aminas de acuerdo con la invención y de los que se retiró a continuación el agua son sólidos a 25 °C. Las composiciones obtenidas y las propiedades se encuentran en la siguiente Tabla 1.

En la Tabla 2 se determinaron los valores de pH de soluciones acuosas al 10 % de los compuestos indicados antes y después del almacenamiento a 70 °C. La dimensión de la reducción del valor de pH es un indicio de la hidrólisis.

Tabla 2

Composición	Inicio	70 °C	
	Valor de pH	Tiempo de almacenamiento	Valor de pH
De acuerdo con el ejemplo a)	8,5	6 meses	6,5
De acuerdo con el ejemplo b)	6,9	6 meses	6,1
Sal de sodio de un alcohol C <sub>12</sub> /C <sub>13</sub> primario ramificado (ISALCHEM® 123) con, como promedio, 8 grupos propoxilo	8,1	2 semanas	1,4
Sal de sodio de un alcohol C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> lineal con, como promedio, 7	10,1	2 semanas	1,3



ES 2 672 443 T3

Composición	Inicio	70 °C	
	Valor de pH	Tiempo de almacenamiento	Valor de pH
grupos PO			
Sal de sodio de un alcohol C <sub>10</sub> lineal con, como promedio, 4 grupos PO y 1 EO	10,2	7 semanas	1,6

Para realizar afirmaciones acerca de la estabilidad a largo plazo en condiciones simuladas de aplicación se prepararon del siguiente modo formulaciones:

- 5
- en cada caso 1 % de tensioactivo con respecto a sustancia activa en agua completamente desalinizada
  - + 0,1 % de polímero "Flopaam® 3330 S" (SNF SAS – Francia)
  - + 2 % de NaCl y
  - ajuste a un valor de pH de pH 10,0 con NaOH o con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
  - mantenimiento a una temperatura definida a lo largo del intervalo de tiempo indicado más adelante y
- 10
- medición del valor de pH como índice de la descomposición del alquilpolialcoxi sulfato(alcohol éter sulfato)

Los resultados están resumidos en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3

	Sal	70 °C Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (valor de pH al inicio: 10,0)
Sulfato de un alcohol C16/C17 primario ramificado (Lial® 167) con, como promedio, 4 grupos propoxilo	Na	después de 2 semanas pH 4,8
	MIPA	después de 6 meses pH 8,9
	TIPA	después de 6 meses pH 9,8
Sulfato de un alcohol C12/C13 primario ramificado (ISALCHEM® 123) con, como promedio, 8 grupos propoxilo	Na	después de 3 semanas pH 5,8
	MIPA	después de 6 meses pH 9,4
	TIPA	después de 6 meses pH 9,7
Sulfato de un alcohol C14/C15 primario ramificado (ISALCHEM® 145) con, como promedio, 4 grupos propoxilo	Na	después de 2 semanas pH 5,0
	MIPA	después de 6 meses pH 9,8
	TIPA	después de 6 meses pH 9,8
Sulfato de un alcohol de Ziegler C12 lineal con, como promedio, 7 grupos PO	Na	después de 3 semanas pH 5,6
	MIPA	después de 6 meses pH 8,7
	TIPA	después de 6 meses pH 9,8

15

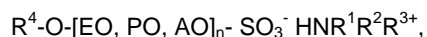
Tabla 4

	Sal	NaOH (valor de pH al inicio: 10,0)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (valor de pH al inicio: 10,0)
Sulfato de un alcohol C16/C17 primario ramificado (Lial® 167) con, como promedio, 4 grupos propoxilo	Na	después de 5 semanas a 70 °C pH 5,8	después de 8 semanas a 70 °C pH 5,3 (+ antioxidante)
	MIPA	después de 19 semanas a 80 °C pH 8,8	después de 19 semanas a 80 °C pH 9,7

## REIVINDICACIONES

1. Composición altamente concentrada y fluida a 25 °C de sales de amina de polialcoxi sulfatos de hidrocarburos que presenta:

(a) más del 80 % en peso, en particular más del 90 % en peso, en particular más del 95 % en peso de sales de amina de polialcoxi sulfatos de hidrocarburos de fórmula



en la que

- uno, dos o tres de los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  están seleccionados independientemente entre sí del grupo:

- alquilo con 1 a 14 átomos de carbono
- alqueno con 3 a 18 átomos de carbono
- hidroxialquilo con 3 o 4 átomos de carbono
- dos o tres de los restos son hidroxialquilo con 2 átomos de carbono,
- y sus mezclas,

estando el hidroxialquilo dado el caso alcoxilado y siendo los restos remanentes en cada caso hidrógeno

y

- $R^4$  es uno o varios hidrocarburo o hidrocarburos C10 a C36 diferentes;

dado el caso en mezcla con menos del 20 % en peso, en particular menos del 10 % en peso de las anteriores sales de amina de los polialcoxi sulfatos de hidrocarburos en los que los grupos alcoxi son en exclusiva EO; (B) al menos del 0,1 a menos del 5 % en peso, en particular del 0,2 al 3 % en peso del hidrocarburo polialcoxilado no sulfatado  $R^4-O-[EO, PO, AO]_n-H$  o mezcla;

(C) hasta menos del 5 % en peso del hidróxido de hidrocarburo no sulfatado  $R^4-OH$  o mezcla; ascendiendo (B) y (C) juntos a del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 0,5 al 5 % en peso de la composición;

presentando la composición

menos del 2 % en peso de agua y

ascendiendo el número n de los grupos alcoxi EO, PO, AO juntos a de 1 a 16,

y estando seleccionados los grupos alcoxi de:

- de 1 a 16 grupos propoxi (PO)
- y dado el caso uno o varios de los grupos
- de 0 a 15 grupos etoxi (EO), y
- de 0 a 10 grupos alquilenoxi (AO) C4 a C12

y los grupos alcoxi están distribuidos estadísticamente o están presentes en bloques o ambas cosas.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  $R^4$  se refiere a uno o varios hidrocarburos C12 a C36 diferentes, en particular hidrocarburos C12 a C24.

3. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, siendo dos o tres de los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  hidroxialquilo con en cada caso 2 y/o 3 átomos de carbono y siendo los restos remanentes en cada caso hidrógeno, estando dado el caso alcoxilado el hidroxialquilo C2 o C3.

4. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo uno, dos o tres de los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  en cada caso isopropanol, preferentemente uno o tres de los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  y los restos remanentes son en cada caso hidrógeno, estando el isopropanol dado el caso alcoxilado.

5. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, ascendiendo el número n de los grupos alcoxi EO, PO, AO juntos a de 3 a 16, preferentemente de 4 a 13 o de 3 a 10.

6. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, estando seleccionados los grupos alcoxi EO, PO, AO independientemente entre sí de:

- de 4 a 13 grupos propoxi (PO),
- de 1 a 8 o de 1 a 3 grupos etoxi (EO), y
- de 0 a 5 o de 1 a 3 grupos alquilenoxi (AO) C4 a C12, en particular grupos butoxi y

y los grupos alcoxi están distribuidos estadísticamente o están presentes en bloques o ambas cosas.

7. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, estando compuesta la composición de los componentes (A) a (C) y dado al caso agua.

8. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, presentando la composición menos del 0,5 % en peso de agua, de forma particularmente preferente menos del 0,05 % en peso de agua.

9. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene además

(D) hasta el 5 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso de la amina no sulfatada o la mezcla de amina  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ .

10. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene además

(E) del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 2 % en peso del sulfato de la amina o la mezcla de amina  $(\text{HNR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2\text{SO}_4$ .

11. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene además

(F) del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 0,5 al 2 % en peso de  $\text{HNR}^1\text{R}^2\text{R}^{3+} \text{-O}^3\text{SO-}[\text{EO}, \text{PO}, \text{AO}]\text{-SO}_3^- \text{-HNR}^1\text{R}^2\text{R}^{3+}$ .

12. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene además del 0,05 al 10 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso del hidroxí hidrocarburo no alcoxilado sulfatado  $\text{R}^4\text{-O-SO}_3^- \text{HNR}^1\text{R}^2\text{R}^{3+}$  o mezclas,

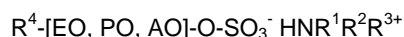
13. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la composición es fluida a 15 °C y más.

14. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la composición presenta un punto de escurrimiento de menos de +5 °C, preferentemente menor de -5 °C.

15. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 14 que contiene como suma menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 3 % en peso de otros tensioactivos no iónicos, aparte de  $\text{R}^4\text{-O-}[\text{EO}, \text{PO}, \text{AO}]_n\text{-H}$  o sus mezclas de acuerdo con la reivindicación 1.

16. Composición de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene como suma menos del 5 % en peso, en particular menos del 2 % en peso de disolvente o diluyente.

17. Uso de sales de polialcoxi sulfatos de hidrocarburo de la fórmula



para el tratamiento de yacimientos petrolíferos o para la obtención de hidrocarburos de arena alquitranada u otras superficies o materiales provistos de hidrocarburo, ascendiendo

- el número n de los grupos alcoxi EO, PO, AO conjuntamente a de 1 a 16, y estando seleccionados los grupos alcoxi de:

- de 1 a 16 o de 4 a 13 grupos propoxi (PO)

- y dado el caso uno o varios de los grupos

- de 0 a 15 grupos etoxi (EO) y

- de 0 a 5 grupos alquilenoxi (AO) C4 a C12,

- y estando distribuidos los grupos estadísticamente o estando presentes en bloques o ambas cosas; y

- uno, dos o tres de los restos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  están seleccionados independientemente entre sí del grupo:

- alquilo con 1 a 14 átomos de carbono,

- alqueno con 3 a 18 átomos de carbono,

- hidroxialquilo con 3 o 4 átomos de carbono,

- dos o tres restos son hidroxialquilo con 2 átomos de carbón,

- y sus mezclas,

estando el hidroxialquilo dado el caso alcoxilado y siendo los restos remanentes en cada caso hidrógeno; y

- $\text{R}^4$  es uno o varios hidrocarburos C10 a C36 diferentes.

18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17, en donde R<sup>4</sup> se refiere a uno o varios hidrocarburos C12 a C36 diferentes, en particular hidrocarburos C12 a C24.

19. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 17 o 18, en donde dos o tres de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son hidroxialquilo con en cada caso 2 y/o 3 átomos de carbono y los restos remanentes en cada caso hidrógeno, estando alcoxlado el hidroxialquilo C2 o C3 dado el caso.

20. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 17 a 19, en donde uno, dos o tres de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> en cada caso son isopropanol, preferentemente uno o tres de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> y los restos remanentes en cada caso son hidrógeno, estando dado el caso alcoxlado el isopropanol.

21. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 17 a 20, ascendiendo el número n de los grupos alcoxi EO, PO, AO conjuntamente de 3 a 16, preferentemente de 4 a 13 o 3 a 10.

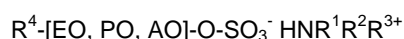
22. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 17 a 21, estando seleccionados los grupos alcoxi EO, PO, AO independientemente entre sí de:

- de 4 a 13 grupos de propoxi (PO),
- de 1 a 8 o de 1 a 3 grupos etoxi (EO), y
- de 0 a 5 o de 1 a 3 grupos alquilenoxi (AO) de C4 a C12, en particular grupos butoxi,

y los grupos alcoxi están distribuidos estadísticamente o están en presentes en bloques o ambas cosas.

23. Uso de acuerdo con la reivindicación 17, en donde las sales de los polialcoxi sulfatos de hidrocarburo se pueden obtener como parte de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 mediante dilución con agua.

24. Procedimiento para la incorporación de composiciones acuosas que contienen del 0,05 al 5 % en peso de polialcoxi sulfato de hidrocarburo de fórmula



en donde

- la cantidad de los grupos alcoxi EO, PO, AO asciende conjuntamente a de 1 a 70, preferentemente de 1 a 30, de forma particularmente preferente de 3 a 16 y los grupos alcoxi están seleccionados de:

- de 1 a 60, en particular de 1 a 30, en particular de 3 a 16 o de 4 a 13 grupos propoxi (PO), y dado el caso uno o varios de los grupos
- de 0 a 70, en particular de 0 a 40, preferentemente de 0 a 15, de forma particularmente preferente de 0 a 8 o como alternativa de 1 a 3 grupos etoxi (EO), y
- de 0 a 25, en particular de 0 a 15, preferentemente de 0 a 10, de forma particularmente preferente de 0 a 5 o como alternativa de 1 a 3 grupos alquilenoxi (AO) C4 a C12, en particular grupos butoxi, y los grupos están distribuidos estadísticamente o están presentes en bloques o ambas cosas,

en yacimientos petrolíferos subterráneos para respaldar la extracción de petróleo.

- uno, dos o tres de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente entre sí alquilo con 1 a 14, en particular con 4 a 8 átomos de carbono, alqueno con 3 a 18, en particular 4 a 8 átomos de carbono y/o hidroxialquilo con 1 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono, estando el hidroxialquilo dado el caso alcoxlado, siendo los restos remanentes independientemente entre sí hidrógeno y
- R<sup>4</sup> son uno o varios hidrocarburos C10 a C36 diferentes, en particular C12 a C24, de forma particularmente preferente C10 a C18.

25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, además **caracterizado por** una o varias de las siguientes características:

- a) en donde R<sup>4</sup> representa uno o varios hidrocarburos C12 a C36 diferentes, en particular hidrocarburos C12 a C24;
- b) siendo dos o tres de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> hidroxialquilo con en cada caso 2 y/o 3 átomos de carbono y los restos remanentes en cada caso hidrógeno, estando el hidroxialquilo C2 o C3 dado el caso alcoxlado;
- c) siendo dos o tres de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> en cada caso isopropanol, preferentemente uno o tres de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> y los restos remanentes en cada caso son hidrógeno, en donde el isopropanol dado el caso está alcoxlado;
- d) en donde el número n de los grupos alcoxi EO, PO, AO asciende conjuntamente a de 3 a 16 preferentemente 4 a 13 o de 3 a 10;

e) en donde los grupos alcoxi EO, PO, AO están seleccionados independientemente entre sí de.

- de 4 a 13 grupos propoxi (PO),
- de 1 a 8 o de 1 a 3 grupos etoxi (EO), y
- de 0 a 5 o de 1 a 3 grupos alquilenoxi (AO) C4 a C12, en particular grupos butoxi,

5

y los grupos alcoxi están distribuidos estadísticamente o están presentes en bloques o ambas cosas;

f) en donde las composiciones contienen del 0,1 al 3 % en peso de los polialcoxi sulfatos de hidrocarburo;

10

g) en donde las temperaturas de depósito de yacimientos petrolíferos subterráneos del depósito que se va a tratar presentan de 0 °C a 100 °C, preferentemente de 10 °C a 80 °C, en particular de 15 °C a 70 °C;

h) en donde las temperaturas de depósito de yacimiento petrolífero del depósito que se va a tratar presentan como máximo de 75 a 110 °C;

i) en donde las sales de los polialcoxi sulfatos de hidrocarburo como parte de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 se pueden obtener mediante dilución con agua.

15